



INSTITUTO DE
TECNOLOGIA

PROF. JORGE A. SABATO

UNIVERSIDAD NACIONAL
DE GENERAL SAN MARTIN
COMISION NACIONAL
DE ENERGIA ATOMICA

MAESTRIA EN
CIENCIA Y
TECNOLOGIA
DE MATERIALES

**EFECTO DE LA
MICROESTRUCTURA
EN LA FISURACIÓN
POR HIDRÓGENO
DE ACEROS DE
BAJA ALEACIÓN**

María José Cancio

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

**Efecto de la microestructura en la fisuración por
hidrógeno de aceros de baja aleación^(*)**

por Lic. María José Cancio

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA
CENTRO DE INFORMACION C.A.C.

Director Ing. Teresa Pérez
Codirector: Dr. Guillermo Echaniz

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

República Argentina

1999

*A Julio por su amor y paciencia
A mis padres y mi hermano*



Prefacio

El presente trabajo de tesis para obtener el título de *Magister* en Ciencia y Tecnología de los Materiales, del Instituto de Tecnología "Profesor Jorge A. Sábato", se realizó en los laboratorios del Departamento de Materiales del Centro Atómico Constituyentes de la Comisión Nacional de Energía Atómica, y en el Centro de Investigación Industrial de Siderca.

Desco expresar aquí mi agradecimiento, en primer lugar, a la directora de la Maestría, Alicia Sarce por permitirme realizar este trabajo, y en segundo lugar, a todo el personal que colaboró en el desarrollo del mismo. En particular a:

Mis directores, Teresa Pérez y Guillermo Echaniz, por su guía y experiencia.

Raúl Versaci y Patricia Bozzano, por su colaboración incondicional en todos los aspectos de la Microscopía Electrónica.

Pablo Bruzzoni, por su ayuda en la realización de las experiencias de permeación.

Ramón Castillo Guerra, Néstor Marccone, Ricardo Montero y Bernardo Pentke, por su paciencia.

Amadeo Nobile, por la realización de los tratamientos térmicos y los ensayos DCB.

Marcela Miyagusuku, por las fructíferas discusiones mantenidas y su amistad.

Adriana Dominguez y Sara Novas por su amabilidad.

María José Cancio
Octubre 1999

Resumen

La incorporación de hidrógeno en los aceros utilizados en medios sulfhídricos o sour, es una de las causas principales de fragilización, denominada *Fisuración Bajo Tensión por Sulfhídrico* o *Sulfide Stress Cracking* (SSC). La microestructura es uno de los principales factores de control del fenómeno de fragilización, ya que su modificación, permite variar simultáneamente las propiedades mecánicas de los aceros, y la distribución y la cantidad del hidrógeno en los mismos. Dicho control se logra cambiando la composición química y los tratamientos térmicos y termomecánicos del acero, los cuales afectan el tipo de fases y de precipitados en donde se acumula el hidrógeno.

Con motivo de analizar la influencia de la microestructura en la resistencia al SSC, se plantearon para el desarrollo de este trabajo, los siguientes objetivos: la caracterización de los precipitados en aceros al cromo-molibdeno-titanio-niobio del tipo AISI 4130 (habitualmente utilizados en medios sour) y la evaluación de la difusividad del hidrógeno en dichos aceros.

En el análisis microestructural de los aceros estudiados, realizado con técnicas de Microscopía óptica, electrónica de barrido y de transmisión, se encontraron dos clases de precipitados: tipo M_3C (M: Fe, Cr, Mo, Mn) y MC (M: Ti, Nb, Mo). Los carburos M_3C estaban en proporción mayoritaria, conteniendo fracciones atómicas de hierro del 80%. Los mismos presentaban dos morfologías: ovalados y abastonados, con tamaños entre 30 y 300 nm. Por otra parte, se encontraron dos poblaciones de precipitados MC, ambas conteniendo titanio-niobio-molibdeno, pero con distintas proporciones relativas. La primer población presentó morfologías cuboidales, tamaños de 25 nm y 10 μ m, composiciones químicas medias $Ti_{70-95}Nb_{5-30}Mo_{0-5}$ (con N) y estructuras cúbicas de caras centradas. Estos precipitados no se disolvieron con austenizados de 1250°C. La segunda población presentó morfologías esféricas, tamaños entre 2 y 25 nm y composiciones medias $Ti_{10-40}Nb_{40-70}Mo_{0-30}$. La misma se disolvió prácticamente en su totalidad a 1250°C, produciendo un aumento en el tamaño de grano austenítico. Por otra parte, la composición química de estas partículas resultó fuertemente dependiente de la composición nominal del acero y de la temperatura de austenizado. Ensayos preliminares de permeación con hidrógeno gaseoso en dos de los materiales estudiados, mostraron un coeficiente de difusión del hidrógeno (D_a) entre 60 y 90 veces menor que para el hierro puro recristalizado. Por otra parte, se vio que la difusividad de no resultaría un criterio suficiente para predecir la susceptibilidad a la fisuración ya que si bien ambos materiales presentaron D_a similares, su resistencia en medio sulfhídrico resultó significativamente diferente.

Contenido

1. Introducción	1
2. Fundamentos teóricos	5
2.1 El fenómeno de fisuración por hidrógeno	5
2.1.1 El rol del ácido sulfhídrico en la fragilización del acero	6
2.1.2 El concepto de concentración crítica	7
2.1.3 El concepto de trampa de hidrógeno y su vinculación con la fragilización	9
2.1.4 El control de la resistencia al Sulfide Stress Cracking	11
2.2 Aceros utilizados en medios sulfhídricos	12
2.3 Fundamentos de las técnicas utilizadas	15
2.3.1 La interacción microestructura-hidrógeno	16
2.3.2 El estudio de la precipitación por Microscopía Analítica de Transmisión (AEM)	20
Referencias	30
3. Procedimiento experimental	35
3.1 Materiales estudiados	35
3.2 Tratamientos realizados	37
3.2.1 Tratamientos térmicos en mufla	37
3.2.2 Tratamientos termomecánicos	38
3.3 Caracterización de los materiales	40
3.3.1 Análisis de la precipitación utilizando la Microscopía Analítica de Transmisión (AEM)	41
3.3.2 Instrumentos utilizados	42
3.4 Ensayos de permeación de hidrógeno	43
3.4.1 Descripción del equipo	43
3.4.2 Preparación de la probeta	44
Referencias	46

4. Estudio microestructural de aceros del tipo AISI 4130	47
4.1 Análisis de los materiales de partida	47
4.2 Los precipitados con titanio-niobio-molibdeno	59
4.2.1 La fracción precipitada	65
4.2.2 La composición química	70
4.2.3 La precipitación de T1 en la ferrita	74
4.2.4 Discusión	75
4.3 La precipitación durante la laminación en caliente	80
4.3.1 Discusión	85
Referencias	89
5. Resistencia a la fisuración por hidrógeno	93
5.1 El hidrógeno capaz de difundir	93
5.2 Discusión	99
Referencias	102
6. Conclusiones	103
Anexo 1: Selección del criterio para la presentación de los resultados de composición química por AEM	107
Anexo 2: Deposición electrolítica de paladio	112
Anexo 3: Caracterización de los precipitados de titanio-niobio-molibdeno	114
Anexo 4: Cálculo de la fuerza impulsora para la recristalización y la de pinning	120

1. Introducción

Uno de los principales problemas que sufren los tubos de acero utilizados en la industria del petróleo, es la fragilización en medio sulfhídrico o sour. Dicha fragilización se evidencia por una pérdida de tenacidad del material como consecuencia del aumento de hidrógeno absorbido, producto de la reacción entre el acero y el ácido sulfhídrico del fluido.

Los dos fenómenos principales de fragilización en medios sour son^{1,2}: la *Fractura Inducida por Hidrógeno (Hydrogen Induced Cracking-HIC)*, y la *Fisuración bajo Tensión por Sulfhídrico (Sulfide Stress Cracking-SSC o SSCC)*, pudiéndose presentar un tercero que resulta de la combinación de los dos ya mencionados, denominado *Fractura Inducida por Hidrógeno bajo Tensión Orientada (Stress Oriented Hydrogen Induced Cracking-SOHIC)*^{3,4}.

En el fenómeno de *HIC*, también conocido como *Fisuración por Ampollado o Blistering*, se producen ampollas en la superficie⁵ y/o fisuras escalonadas dentro del material⁶, aún cuando las presiones parciales de ácido sulfhídrico son despreciables frente a la presión total de operación. La iniciación y propagación de las fisuras requiere de la formación de hidrógeno molecular, especialmente en las interfases de las inclusiones no metálicas, como los sulfuros de manganeso^{7,8}, y en las zonas de perlita laminar. Debido a que los sitios de iniciación se asocian con discontinuidades lineales, el control de la microestructura y el grado de limpieza del acero permiten restringir el daño. Por ejemplo, la reducción del tenor de azufre (<0.002%) reduce la cantidad de inclusiones y el agregado de calcio produce inclusiones globulares, las que reducen la probabilidad de iniciación de fisuras.

El *SSC* se produce como consecuencia de la presencia de hidrógeno y las tensiones de tracción en el material, por lo que se considera un caso particular de *Fisuración bajo tensión por Hidrógeno o Hydrogen Stress Cracking (HSC)*^{1,9}. Los aceros más afectados son los de fluencias mayores a 650 MPa, o los que presentan zonas de alta dureza, como las zonas

segregadas y las zonas afectadas por el calor de las soldaduras (Heat Affected Zones-HAZ). La máxima susceptibilidad al SSC se da en un rango de temperaturas cercano a los 25°C, produciendo fisuras no ramificadas a diferencia de las observadas durante el proceso de Corrosión bajo Tensión (Stress Corrosion Cracking-SCC).

Debido a las sollicitaciones a las que están sujetos los tubos en el interior de los pozos de petróleo, formando columnas de hasta 10000 metros de profundidad, el fenómeno de fragilización predominante es el SSC. El mismo conduce frecuentemente a roturas catastróficas, produciendo en consecuencia considerables pérdidas económicas, por lo que el desafío de la industria metalúrgica consiste en el diseño de aceros con altas resistencias mecánicas, resistentes al SSC y económicamente rentables. En este sentido, el control metalúrgico de los aceros de baja aleación, posee un rol fundamental, debido a que la modificación de la microestructura permite la variación de las propiedades mecánicas y de la susceptibilidad a la fisuración simultáneamente. Por otra parte, el control de corrosión, tendientes a reducir la cantidad de hidrógeno absorbido, no siempre resulta posible en las condiciones del pozo.

El control metalúrgico se logra cambiando la distribución y el tipo de los precipitados y/o de las fases, a partir de variaciones de composición química y de distintos tratamientos térmicos y termomecánicos al acero. Dichas modificaciones microestructurales determinan tanto la cantidad y la distribución como la difusividad del hidrógeno dentro del material¹⁰, ya que el hidrógeno presenta mayor afinidad por los defectos y discontinuidades físicas en el material que por los sitios intersticiales. En este sentido, el concepto de *trampa de hidrógeno* vinculado con la *difusividad* del mismo en el acero resulta fundamental¹¹. Por ejemplo, se ha visto que un aumento de $5 \cdot 10^{-4}$ en la fracción atómica de los elementos formadores de precipitados, disminuye en un orden de magnitud el coeficiente de difusión del hidrógeno¹².

Con motivo de analizar la influencia de la microestructura en la resistencia al SSC, se propusieron los siguientes objetivos para este trabajo:

- El estudio microestructural de aceros baja aleación, habitualmente utilizados en medios sulfhídricos, del tipo AISI/SAE 4130¹³. En particular, la caracterización de los precipitados presentes en aceros al cromo-molibdeno-titanio-niobio, y el estudio de la disolución y formación de los precipitados a alta temperatura y durante los tratamientos termomecánicos.

- La evaluación de la interacción entre la microestructura y el hidrógeno a partir de la determinación del coeficiente de difusión y la solubilidad del hidrógeno en alguno de los aceros estudiados, y su vinculación con la resistencia al SSC.

A continuación, se presentan los fundamentos teóricos del fenómeno de fisuración y los de las técnicas experimentales utilizadas. En la Sección 3 se describe el procedimiento experimental seguido. En la Sección 4, el análisis y la discusión de la caracterización microestructural. En la Sección 5, la determinación de los coeficientes de difusión del hidrógeno en los aceros estudiados y su vinculación con el SSC, y finalmente, en la Sección 6 las conclusiones del trabajo.

Referencias

- ¹ *ASM Handbook*, Vol. 13, 9th Edition, p. 1232.
- ² A. Ikeda, M. Kowata, *Chemical & Economical Engineering Review*, **10**, No. 5-6, 12 (1978).
- ³ M. Ino, *Metall. Trans A*, **9 A**, 1581 (1978).
- ⁴ M. Ino, *Metall. Trans A*, **10 A**, 1691 (1979).
- ⁵ T. Sikei, A. Watcher, W. A. Bonner, H. D. Brunham, *Corrosion* 9, 163 (1953).
- ⁶ F. Terasaki, *Bulletin JIM*, 16 No. 1 (1977).
- ⁷ E. Miyoshi, T. Tanaka, F. Terasaki, A. Ikeda, *Trans. ASME ser B* 98, p.1221 (1976).
- ⁸ M. Murata, *Kinzoku (AGNE)* 46, 9 (1976), Japan.
- ⁹ R. D. Kane, *International Metals Review*, **30** (6), 291 (1985).
- ¹⁰ G. M. Pressouyre, I. M. Bernstein, *Metall. Trans. A*, **9 A**, 1571 (1978).
- ¹¹ J. Ovejero Garcia, M. Solari, T. E. Pérez, "Fragilización por hidrógeno de soldadura de aceros inoxidable austeníticos", Dpto. Materiales, Comisión Nacional de Energía Atómica (1980).
- ¹² W. W. Gerberich, "Effect of Hydrogen on High Strength and Martensitic Steels", in *Hydrogen in Metals*, I. M. Bernstein and A. W. Thompson, Ed., American Society for Metals, 115 (1974).
- ¹³ D. L. Sponseller, R. Garber, T. B. Cox, *Current Solutions to Hydrogen Problems in Steels*, Proceedings of the First International Conference, C. G. Interrante and G. M. Pressouyre Eds., ASM, Metals Park, Ohio, p.200.

2. Fundamentos teóricos

En esta sección, se desarrollan los fundamentos teóricos en los que se basa este trabajo en lo referente al fenómeno de fisuración por hidrógeno en medio sulfhídrico y a las técnicas experimentales utilizadas: la Microscopía Analítica Electrónica de Transmisión (Analytical Electron Microscopy-AEM), el Microanálisis dispersivo en Energía de Rayos X (Energy Dispersive Spectroscopy-EDS) y la permeación de hidrógeno.

2.1. El fenómeno de fisuración por hidrógeno

La fragilización por hidrógeno se evidencia por una disminución de la tenacidad del material y por una reducción del tiempo y la tensión para que se produzca la rotura. Los aceros más afectados son los de alta tensión de fluencia¹, en los cuales se produce una pérdida de ductilidad con el aumento del contenido de hidrógeno dentro del material.

Debido a la complejidad de los efectos del hidrógeno en la deformación y fractura, no ha sido posible establecer los mecanismos de fragilización actuantes en distintos tipos de aleaciones^{2,3}.

En las aleaciones donde se forman hidruros estables, como las constituidas por los elementos del Grupo IVB, se considera que la fragilización se produce por el mecanismo conocido como Hidruro Inducido por Deformación (Stress Induced Hydride Formation and Cleavage)⁴. Por otra parte, en los sistemas en donde no es posible la formación del hidruro, por ej. hierro y níquel, la observación microscópica de zonas altamente deformadas en superficies de fractura inter y transgranulares, y el aumento de la movilidad de las dislocaciones observado por Microscopía Electrónica de Transmisión (Transmission Electron Microscopy-TEM) *in situ*, sugiere la aplicación del mecanismo de Plasticidad Localizada

En medios sulfhídricos, los óxidos e hidróxidos de hierro (Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$) son metaestables, convirtiéndose en sulfuros de hierro¹⁶. Si bien éstos resultan menos adherentes que los óxidos, forman capas 10000 veces más gruesas que ellos¹⁷. Favorecen así la resistencia al daño por hidrógeno por dos razones: en primer lugar disminuyen la velocidad de corrosión, evitando el adelgazamiento del material, y en segundo lugar, disminuyen la cantidad de hidrógeno que se incorpora al mismo.

El tipo y las características de los sulfuros de hierro formados¹⁸ (Tabla 2.1) dependen de la velocidad de corrosión, la concentración del ácido sulfhídrico, el pH y la temperatura^{17,19}. Por ejemplo, las capas de piritita-pirrotita tienen menores solubilidades y velocidades de disolución comparadas con las otras fases, resultando más adherentes y por lo tanto, más eficientes contra la corrosión^{20,21}. Por otro lado, la disminución de la cantidad de ácido sulfhídrico y el aumento del pH, disminuyen la cantidad de hidrógeno dentro del material^{22,23} ya que ambos factores favorecen la formación de los óxidos e hidróxidos de hierro.

<i>Nombre</i>	<i>Formula</i>	<i>Estructura</i>	<i>Morfología</i>	<i>SR</i>
Mackinawita	$\text{Fe}_{(1-x)}\text{S}$	Tetragonal	Placa	6000
Sulfuro cúbico	FeS	Cúbico	Cúbica	ND
Troilita	FeS	Hexagonal	Acicular	80
Pirrotita	$\text{Fe}_{(1-x)}\text{S}$	Hexagonal	Placa/Cristal	10
Pirrotita	$\text{Fe}_{(1-x)}\text{S}$	Monoclínico	hexagonal	40
Marcasita	FeS_2	Ortorrómico	ND	ND
Pirita	FeS_2	Cúbico	Cúbica	1

Tabla 2.1. Clasificación de los sulfuros de hierro formados en medio sulfhídrico.

SR: solubilidad relativa a 25°C, 2 MPa H_2S ¹⁸. Los sulfuros más adherentes son los más ricos en azufre y los de menor solubilidad relativa.

ND: sin dato disponible.

2.1.2. El concepto de concentración crítica

El punto en común de todas las teorías de fragilización, es la creencia de que es necesaria una concentración de hidrógeno en una región del material (C_H) superior a una concentración crítica (C_K) para que se

produzca la iniciación y la propagación de la fisura²⁴. Cuando C_K-C_H , la tensión total en presencia de hidrógeno (σ_{T^H}) equipara la tensión de rotura del material (σ_{C^H}) y comienza la fisuración en esa región, denominada crítica.

En otras palabras, el criterio de fragilización aceptado puede resumirse según el siguiente esquema:

Si $C_H \ll C_K$	entonces	$\sigma_{T^H} \ll \sigma_{C^H}$,	No hay iniciación de la fisura.
Si $C_H = C_K$	entonces	$\sigma_{T^H} = \sigma_{C^H}$,	Iniciación de la fisura.
Si $C_H \gg C_K$	entonces	$\sigma_{T^H} \gg \sigma_{C^H}$,	Iniciación y propagación.

Se cumple además que $\sigma^H \ll \sigma$

Satisfacer la condición de iniciación y propagación de la fisura depende de las características intrínsecas de la región crítica: forma, tamaño, grado de atrape de hidrógeno y capacidad para acumular hidrógeno, y de las características propias del ensayo, como la temperatura y el tiempo (Figura 2.1).



Figura 2.1. Factores que afectan la concentración crítica (C_K) y la concentración de hidrógeno (C_H) en un material.

En primer lugar, la *concentración crítica* resulta una función de la

microestructura, siendo más susceptibles las estructuras martensíticas y las menos, las estructuras martensíticas revenidas. Por otra parte, la forma, el tamaño y la composición química de la región crítica, determinan su aptitud como concentradora de tensiones y su afinidad química con el hidrógeno, mientras que el grado de coherencia de la interfase matriz-región, condiciona la cantidad de hidrógeno acumulada. Por ejemplo, las interfases más coherentes que acumulan menores cantidades de hidrógeno, resultan menos susceptibles a la fisuración debido a que disminuyen en menor grado la fuerza cohesiva entre los átomos metálicos.

En segundo lugar, la *concentración de hidrógeno* en la región crítica depende de la disponibilidad del hidrógeno durante el ensayo o las condiciones de servicio, del tiempo en que el material se encuentre en el medio agresivo y del modo de transporte del hidrógeno en el material. En este último caso, resulta importante la velocidad de deformación ya que las dislocaciones transportan mayores cantidades de hidrógeno y más rápidamente que el mecanismo difusivo²⁵, permitiendo alcanzar más fácilmente la concentración crítica.

Finalmente, la temperatura y las tensiones aplicadas influyen tanto C_K como C_H . En el primer caso, la existencia de tensiones residuales de tracción en la región crítica y de mayores temperaturas favorecen la formación de fisuras debido a que disminuyen las fuerzas de cohesión entre los átomos metálicos. Por otra parte, el aumento de la temperatura y el campo de tensiones aumentan la solubilidad y la difusividad del hidrógeno, modificando C_H .

2.1.3. *El concepto de trampa de hidrógeno y su vinculación con la fragilización*

La concentración de hidrógeno en una región del material determina la iniciación de una fisura si ésta supera una concentración crítica. En este marco, el *grado de acumulación* o el *grado de atrape* de hidrógeno por los componentes microestructurales del acero resulta de vital importancia en el estudio de la resistencia a la fisuración, ya que puede señalar las regiones potencialmente críticas y su distribución en el material.

El hidrógeno tiende a acumularse en regiones que presentan mayores afinidades que los sitios intersticiales, tales como los átomos de soluto, los defectos y las interfases, denominados comúnmente *trampas*.

La presencia de trampas en el acero aumenta la solubilidad del hidrógeno, ya que generan sitios adicionales en donde el mismo puede alojarse. Este aumento de solubilidad puede producirse por una mayor afinidad química del aleante con el hidrógeno (silicio, manganeso, níquel, cromo), por la acumulación de hidrógeno en la interfase de los precipitados formados (carburos y o nitruros de titanio, molibdeno, sulfuros de manganeso, etc.), y/o por la presencia de defectos cristalinos y discontinuidades²⁶. Asimismo, el carácter de la trampa genera distintas fuerzas impulsoras para el transporte del hidrógeno en el material. Por ejemplo, las discontinuidades físicas como las dislocaciones y las interfases generan gradientes de fuerzas eléctricas, las diferencias de afinidades químicas del hidrógeno con los elementos del acero generan gradientes de potencial químico y, los precipitados, los defectos o los voids generan gradientes de tensiones.

Una de las formas de simplificar el análisis del efecto de las diversas trampas sobre el hidrógeno es clasificarlas según el carácter de reversibilidad²⁷ (Tabla 2.2). Una trampa se define como *irreversible* cuando el tiempo de permanencia del hidrógeno en la misma es bastante más prolongado que el salto entre sitios intersticiales, resultando por lo tanto un sumidero de hidrógeno. Una trampa *reversible* permite el intercambio "relativamente rápido" de hidrógeno con la red.

Según la definición precedente, tanto las trampas irreversibles como las reversibles resultarían sitios preferentes de iniciación de las fisuras, ya que al acumular hidrógeno permitirían satisfacer la condición de iniciación ($C_K = C_H$). Por otro lado, las trampas reversibles jugarían un rol múltiple en la fragilización, ya que pueden modificar tanto el mecanismo de transporte como la distribución del hidrógeno. Por ejemplo, si bien en algunas condiciones el aumento de la cantidad de trampas reversibles disminuye la velocidad de difusión del hidrógeno debido a que generan sitios adicionales con los que el mismo interacciona a medida que penetra en el material; en otras, la asociación del hidrógeno con las dislocaciones²⁵ (trampas reversibles) o la presencia de joints (puntos triples de intersección de bordes de grano, etc.), generan mecanismos alternativos más rápidos que la difusión, produciendo un efecto adverso en la resistencia del material.

<i>Tipo</i>	<i>Energía de interacción (eV)</i>	<i>Carácter</i>	<i>Ejemplo</i>
Intersticio	0.08	R por def.	--
Atómica	0.09	R	Mn
	0.10	R	Cr
	0.16	R	Nb
	0.27	R	Ti
	0.71	I	O
	0.98	I	Ta
Unidimensional	0.25-0.31	R	Dislocación
	>0.8	I	Triple joint
Bidimensional			Interfase partículas:
	0.8-0.9	I	TiC
	0.7-0.8	M	Fe ₃ C
	0.5-0.6	R	AlN
	0.7	M	MnS
	0.8	M	Oxidos
	0.3	R	Dislocaciones
	0.7-1.0	M	Superficies internas
Volumétrica	>0.4	M	Cavidades
	-	M	Partículas

Tabla 2.2. Clasificación de las trampas de aceros ferríticos a 25°C.^{28,29,30}
R: reversible, I: irreversible, M: mixta.

2.1.4. *E. control de la resistencia al SSC*

Así como el grado de fragilización de un acero en medio sulfhídrico resulta función de la concentración y de la distribución del hidrógeno en el mismo, el control de la resistencia al SSC puede lograrse a partir de la modificación de dos tipos de variables:

- *Variables operativas* o condiciones inherentes al proceso, como el pH, la concentración de H₂S, la temperatura, las especies disueltas y las tensiones externas a las que está sometido el material.
- *Variables metalúrgicas* o condiciones inherentes al material, las cuales modifican la localización y distribución del hidrógeno dentro del material. Entre ellas se encuentran la distribución y el tipo de trampa de hidrógeno (definido por la microestructura) y las tensiones residuales.

El control de las variables operativas está orientado a reducir la cantidad de hidrógeno absorbido. En la práctica sólo puede recurrirse a la adición de inhibidores que controlen el ingreso del hidrógeno, ya que las condiciones del pozo no son modificables. Por otro lado, el control microestructural a través del agregado de aleantes y de diferentes tratamientos térmicos y termomecánicos³¹, permite modificar la localización y el transporte del hidrógeno dentro del material, mediante el aumento de la concentración crítica (C_K) y la disminución de la concentración de hidrógeno en las trampas de hidrógeno (C_H).

El *aumento de la concentración crítica* puede lograrse mediante el cambio de morfología y tamaño de las inclusiones y de los precipitados. Las partículas esféricas generan menores presiones en la interfase, y si son coherentes disminuyen la probabilidad de fisuración debido a la mayor fuerza de cohesión entre la matriz y el precipitado. Por otra parte, la presencia de estructuras finas, como partículas y granos pequeños, dificulta el camino de propagación de la fisura, aumentando la resistencia a la fisuración.

La *disminución de la concentración de hidrógeno* en cada trampa puede lograrse mediante el aumento del número de trampas para una determinada concentración total de hidrógeno.

Por lo expuesto anteriormente, la obtención de una dispersión fina y homogéneamente distribuida de precipitados coherentes y esféricos, disminuiría el riesgo de fisuración por hidrógeno.

2.2. Los aceros utilizados en medios sulfhídricos

Además de ser resistentes al SSC los aceros a utilizar, deben cumplir los requerimientos mecánicos y ser económicamente rentables.

Los aceros martensíticos revenidos de baja aleación (High Strength Low Alloy Steels- HSLA) del tipo AISI/SAE 41XX (Tabla 2.3) con fluencias entre 600 y 850 MPa, son ampliamente utilizados en los medios sulfhídricos³², debido a que presentan la mejor combinación de fluencia, tenacidad, costo y resistencia al SSC. En este tipo de aceros, la resistencia mecánica y al SSC se logra mediante una adecuada distribución de precipitados en la martensita.

Acero	C	Mn	Si	Cr	Mo	P	S
4130	0.28- 0.33	0.40- 0.60	0.15- 0.35	0.88- 1.10	0.15- 0.25	0.035	0.04
4140	0.38- 0.43	0.75- 1.0	0.2- 0.35	0.80- 1.10	0.15- 0.25	0.035	0.04

Tabla 2.3. Composición química de los aceros AISI/SAE 4130 y 4140 (%p/p)³³.

NOTA: Se aceptan elementos no especificados si se cumple que: Cu<0.35%, Ni<0.25%.

La microestructura de temple de aceros del tipo 4130 fue previamente caracterizada^{34,35}. Ésta presenta tres fases: la martensita acicular agrupada en paquetes, la martensita placa y la austenita retenida.

Los paquetes martensíticos poseen orientaciones cristalográficas distintas, constan de agujas de 200 a 300 nm de ancho fuertemente dislocadas. Dentro de las agujas, se observan carburos abastionados de 50 a 100 nm del tipo M_3C (M: Fe, Cr, Mn, Mo), producto del autorevenido durante el temple. Éstos se orientan en alguna de las tres direcciones $\langle 110 \rangle_a$.

La martensita placa es una estructura ferrítica (con una relación c/a aproximadamente uno³⁴) de 1000 a 3000 nm de ancho, que presenta carburos alineados según una dirección única (tipo bainita isotérmica inferior) o según alguna de las tres direcciones $\langle 110 \rangle_a$ (martensita de autotempering)³⁵. Esta fase puede clasificarse también como bainita tipo inferior debido a sus similitudes cristalográficas y morfológicas con la martensita placa^{36,37}.

La austenita retenida se presenta en forma de franjas oscuras de aproximadamente 10 nm de espesor entre las agujas de martensita y entre los granos austeníticos previos. Es además rica en carbono y durante el revenido se transforma en un film de carburos M_3C ³⁵.

El revenido a temperaturas mayores a 550°C, conduce a una distribución homogénea de M_3C esferoidizada y una matriz ferrítica-acicular con baja energía de deformación. Se ha visto que esta matriz mixta posee una buena resistencia a la fisuración³⁸ comparable a las estructuras aciculares puras. Por otro lado, el agregado de aleantes tales como el cromo, el manganeso, el silicio y el molibdeno, aumenta la templabilidad retardando las transformaciones difusionales a ferrita o perlita³⁹ o bainita de tipo superior, las cuales son perjudiciales para la resistencia al SSC^{40,41,42}.

Es interesante destacar que la estructura ferrítica con carburos mencionada, producto del revenido de la martensita, resulta prácticamente indistinguible de la proveniente de la bainita tipo inferior⁴⁰ de enfriamiento continuo⁴³. Por ejemplo, si bien tradicionalmente se ha distinguido la martensita autorevenida y la bainita por la distinta orientación cristalográfica de los carburos que presentan (carburos orientados en alguna de las tres direcciones $\langle 110 \rangle_{\alpha}$ para la martensita autorevenida y en una dirección única en la bainita inferior), esta definición resulta parcial debido a que se han encontrado carburos con orientaciones múltiples en aceros bainíticos de alto silicio^{44,45}.

Además de influir en la templabilidad, el molibdeno aumenta la resistencia al revenido (en particular, el agregado de un 0.3% de molibdeno produce un aumento del 16% en la tensión de fluencia con respecto al AISI 4130 para la misma temperatura de revenido⁴⁶) y la resistencia al SSC^{47,48,49}, aunque el mecanismo operativo no está totalmente esclarecido.

El tenor óptimo de molibdeno en los aceros del tipo AISI 4130 oscilaría entre el 0.7 a 0.9 %, mientras que cantidades entre 0.9 y 2.5% resultarían perjudiciales para la resistencia al SSC debido a la precipitación de carburos ricos en molibdeno, como el M_2C y M_6C , ya que disminuirían el tenor de molibdeno en la matriz⁴⁶.

Finalmente, la presencia de precipitados finos (10 nm) como el Fe_2MoC ⁵⁰ y los MC de los elementos microaleados (titanio, niobio)⁵¹ favorecería la resistencia al SSC⁵² porque forman una distribución homogénea de trampas que evitarían la segregación del hidrógeno y porque refinan la microestructura⁵³.

El refinamiento de la microestructura se logra mediante el control del grano austenítico durante los ciclos de calentamiento^{54,55} y el control de las variables que afectan los procesos termomecánicos.

Respecto del control del tamaño de grano, es fundamental mantener una fracción precipitada de carbonitruros de titanio y niobio y/o nitruros de aluminio en el rango austenítico, que resulte efectiva y uniforme para restringir el movimiento de los bordes de grano^{56,57}. De esta manera se evitan alteraciones microestructurales, durante los procesos de soldadura, por ejemplo, que degradan las propiedades de los materiales. El tamaño medio de los granos puede expresarse en función del tamaño y de la fracción precipitada en su forma más simple con la ecuación de Zener⁵⁸ [Ec. 4.1], todavía vigente a pesar de las modificaciones propuestas^{59,60,61,62}.

$$D = \frac{2d}{3f} \quad [\text{Ec. 2.4}]$$

D: tamaño de grano austenítico,

d: tamaño del precipitado,

f: fracción de partículas de segunda fase.

Por otro lado, el laminado controlado implica el refinamiento de la microestructura a través de la formación de nuevas subestructuras al inhibirse la cinética de recrystalización y recuperación durante el tratamiento mecánico del acero a altas temperaturas^{63,64,65,66,67,68}. Como el retraso de los procesos de restauración del acero, durante o luego de los procesos de deformación a altas temperaturas, es mayor por el mecanismo de precipitación que por el de segregación de soluto, las variables que modifiquen la solubilidad y cinética de la precipitación en ese rango térmico, resultarán importantes. Entre ellas se pueden mencionar la temperatura, el tipo de MAE, las condiciones de deformación y la presencia de otros aleantes en la matriz del acero^{69,70}. Por ejemplo, el grado de inhibición de la recrystalización y del endurecimiento que se obtiene para el niobio es mayor que el titanio, el aluminio y el molibdeno, cualquiera sea el mecanismo actuante.

2.3. Fundamentos de las técnicas utilizadas

En el estudio de la susceptibilidad al SSC, existen dos grupos de técnicas que permiten evaluar la resistencia del material y su interacción con el hidrógeno: las que permiten el análisis microestructural y las que evalúan la fragilización del material.

Dentro del primer grupo, las técnicas de microscopía electrónica analítica son ampliamente utilizadas debido a que permiten el análisis simultáneo de la morfología, y de la composición química de los precipitados y de las fases presentes. Por su parte, las técnicas utilizadas en el estudio de la fragilización pueden evaluar cuantitativamente la susceptibilidad del material, como es el caso de los ensayos normalizados (por ejemplo, ensayo DCB o D de la Norma TM0177 de la NACE), o evidenciar la interacción del material con el hidrógeno, como en los ensayos de permeación, de desgasado y las autoradiografías de tritio.

A continuación se describen los fundamentos de las dos técnicas

principales utilizadas en este trabajo: la permeación de hidrógeno y la microscopia analítica de transmisión.

2.3.1. *La interacción microestructura-hidrógeno*

La técnica de permeación permite conocer la difusividad y la solubilidad del hidrógeno en un material, a través de la medición del flujo de hidrógeno que egresa del material en función del tiempo. El hidrógeno puede incorporarse al material por carga gaseosa, carga catódica o corrosión libre.

La *carga gaseosa* es la única que permite mantener una concentración de hidrógeno constante en la superficie del material ensayado, al fijarse la presión y temperatura del gas. En este caso, la formación de óxidos de hierro en la superficie disminuye apreciablemente la cantidad de hidrógeno que se incorpora al material, por lo que es necesario cubrir la superficie con un film de paladio. El paladio posee gran afinidad por el hidrógeno pudiendo aumentar la concentración de hidrógeno en la interfase hierro/paladio 10^7 veces⁷¹. Si bien la deposición de paladio mejora la señal obtenida, los flujos son lo suficientemente bajos como para requerir gran sensibilidad en el instrumental de detección de hidrógeno (nA/cm^2).

Durante la *carga catódica en medio ácido* (habitualmente ácido sulfúrico 0.1 M), no es necesario recubrir la superficie de entrada con paladio debido a que los óxidos no resultan estables en dichos medios. En este caso, los flujos medidos son de 1000 a 10000 veces mayores que en el caso de carga gaseosa, pero no es posible asegurar un flujo uniforme en toda la superficie de la probeta, ya que la reducción del hidrógeno tiende a producirse en regiones localizadas.

La *corrosión libre* en medio sulfhídrico es la condición que mejor representa el fenómeno de SSC. Sin embargo, conforme transcurre el ensayo, se modifica el flujo de hidrógeno como consecuencia de la formación de los sulfuros de hierro en la superficie del metal, y de la reducción del espesor del material.

En la Figura 2.2 se muestra la evolución temporal del flujo de hidrógeno en una experiencia de permeación con dos procesos de incorporación de hidrógeno (P_1 y P_2) y un proceso de descarga (D_1). Se incluye además la curva P_0 (teórica) característica de un material en el cual la difusión cumple con las leyes de Fick. Luego de la aplicación del flujo de hidrógeno

existe un tiempo, $t < t_{bth}$, en el cual no se observa hidrógeno, para luego comenzar el egreso del hidrógeno hasta alcanzar un flujo estacionario ($t > t(J_{\infty})$). En un material con trampas (curva P_1), la salida del hidrógeno se retrasará (mayores t_{bth}) respecto de la curva P_0 . Este efecto sería equivalente a un mayor camino libre medio del hidrógeno, como consecuencia de la interacción hidrógeno-trampa. En algunos casos, puede observarse además una disminución en el t_{bth} de P_2 respecto de P_1 , debido a que en P_1 se llenan las trampas reversibles e irreversibles presentes mientras que en P_2 sólo las que vaciaron luego de D_1 , es decir, las reversibles. Por lo tanto, el cálculo del coeficiente de difusión en P_1 y P_2 dará una idea de la distinta fuerza de atrape de hidrógeno entre las trampas reversibles e irreversibles, mientras que entre P_0 y P_1 del aumento relativo en el número de trampas totales.

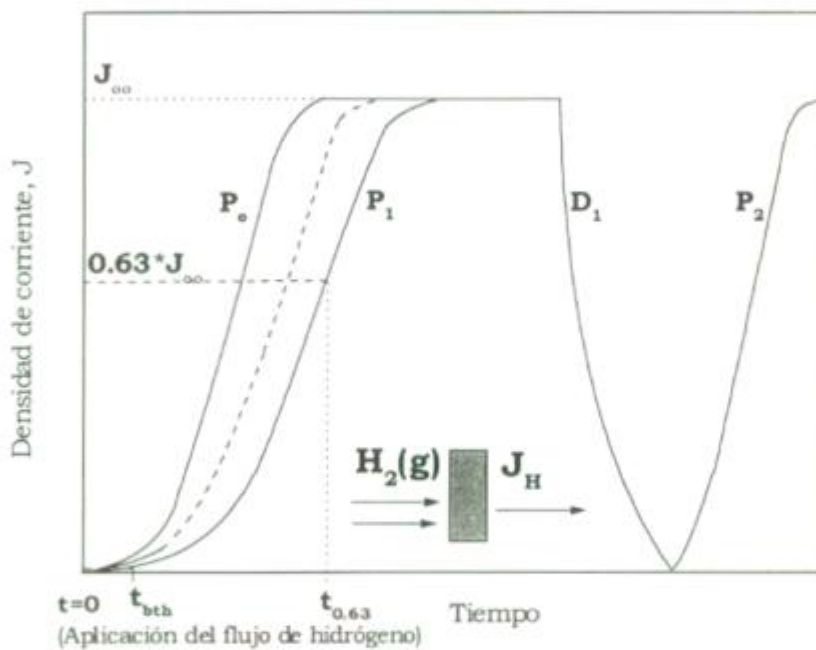


Figura 2.2. Esquema de las curvas de permeación obtenidas en un acero.

P_0 : curva de permeación en un material en el cual la difusión cumple con las leyes de Fick. P_1 : primer curva de permeación en un material con trampas. D_1 : curva de desgasado de hidrógeno. P_2 : segunda incorporación de hidrógeno a un material con trampas (la línea punteada es P_2 trasladada al origen). J_{∞} : flujo de hidrógeno en estado estacionario. t_{bth} y $t_{0.63}$ son los tiempos que permiten calcular los coeficiente de difusión aparente del hidrógeno con las Ecuaciones 2.5 y 2.6.

Aunque en un material con trampas, la difusión del hidrógeno no cumple

estrictamente con las leyes de Fick, es posible calcular un *coeficiente de difusión aparente* (D_a). Si se consideran trampas aisladas en un material en el cual la difusión del hidrógeno procede mediante un mecanismo intersticial y es gobernada por el comportamiento volumétrico, es decir despreciando los efectos de superficie, el D_a puede calcularse a partir del transitorio de permeación mediante las siguientes ecuaciones^{72,73}:

$$D_{a0.63} = \frac{e^2}{6t_{0.63}} \quad [\text{Ec. 2.5}]^{74},$$

$$D_{abh} = \frac{e^2}{15.3t_{bh}} \quad [\text{Ec. 2.6}].$$

D_a : coeficiente de difusión aparente (cm^2/s), que toma dos valores según el tiempo, t , considerado:

$t_{0.63}$: tiempo correspondiente a una disminución del 63% en el flujo de hidrógeno estacionario (s),

t_{bh} : tiempo entre la iniciación de la carga de hidrógeno y el aumento en el flujo de hidrógeno (s).

e : espesor de la probeta (cm),

La utilización de una u otra expresión implica diferentes criterios de selección, afectando el valor de D_a obtenido. En este trabajo se analizó la influencia del método de cálculo en los D_a obtenidos.

Si el comportamiento de las trampas reversibles o de baja energía se modela según la hipótesis de Oriani⁷⁵ de equilibrio localizado entre el hidrógeno intersticial y el atrapado, la relación entre el coeficiente de difusión exclusivamente intersticial y el de difusión aparente (D_L/D_a) es directamente proporcional a la relación entre el número de trampas reversibles a intersticiales presentes [Ec. 2.7] y al aumento de solubilidad del hidrógeno [Ec. 2.8].



$$\left(\frac{D_L}{D_a} - 1\right) = K \frac{N_{TR}}{N_L} \quad [\text{Ec. 2.7}],$$

$$\left(\frac{D_L}{D_a} - 1\right) = \frac{c_{TR}}{c_L} \frac{1}{(1 - \Theta_{TR})} \quad [\text{Ec. 2.8}],$$

D_L : coeficiente de difusión del hidrógeno intersticial (cm^2/s),

D_a : coeficiente de difusión del hidrógeno aparente (cm^2/s),
 K : constante de equilibrio entre el hidrógeno intersticial y el presente en las trampas reversibles, $K=\gamma_{TR}/\gamma_L$ (γ : actividad del hidrógeno),
 N_{TR} : densidad de trampas reversibles (mol/cm^3),
 N_L : densidad de intersticios en la red bcc del hierro, (mol/cm^3),
 c_{TR} : concentración de hidrógeno en las trampas reversibles (mol/cm^3),
 c_L : concentración de hidrógeno en los intersticios de la red (mol/cm^3),
 Θ_{TR} : fracción de sitios reversibles ocupados, generalmente <0.1 al utilizar hidrógeno gaseoso.

La solubilidad del hidrógeno puede considerarse como la máxima concentración del mismo en el material. En este caso, está representada por la concentración del hidrógeno en el material adyacente a la superficie de entrada del mismo (c_o^H)^{76,77}, calculada a partir del flujo de hidrógeno en estado estacionario [Ec. 2.9]^{78,79}. En el caso de utilizar hidrógeno gaseoso también puede calcularse el coeficiente de permeación (Φ) definido según la Ec. 2.10.

$$c_o^H = \frac{eJ_\infty}{FD_a} \quad [\text{Ec. 2.9}].$$

$$\Phi = \frac{eJ_\infty}{F\sqrt{p_{H_2}}} \quad [\text{Ec. 2.10}].$$

c_o^H : concentración de hidrógeno en el material adyacente a la superficie de entrada del mismo ($\text{mol H}/\text{cm}^3$),
 Φ : coeficiente de permeación de hidrógeno ($\text{mol H}/\text{cm s bar}^{0.5}$),
 p_{H_2} : presión de hidrógeno (bar),
 e : espesor de la probeta (cm),
 J_∞ : densidad de corriente de oxidación del hidrógeno en la superficie de salida (A/cm^2). Es función de la presión de hidrógeno,
 D_a : coeficiente de difusión aparente (cm^2/s),
 F : constante de Faraday (Coulomb/mol).

2.3.2. El estudio de la precipitación por AEM

La mayor resolución de la Microscopía Electrónica de Transmisión frente a

la Microscopía Electrónica de Barrido (Scanning Electron Microscopy-SEM) permite el estudio de la precipitación menor al micrón ($R_{TEM} < 0.5$ nm, $R_{SEM} > 5$ nm). La Microscopía Electrónica Analítica de Transmisión además de compartir las ventajas de la microscopía electrónica convencional: determinación de morfología, tamaño, grado de coherencia matriz-precipitado y estructura cristalográfica del precipitado, permite el análisis de composición mediante el acoplamiento de una unidad detectora de rayos X.

Las principales limitaciones del uso de la microscopía de transmisión residen en la dificultad de la preparación de la muestra y en la interpretación de las imágenes electrónicas adquiridas⁸⁰.

La técnica requiere muestras suficientemente delgadas como para que los electrones puedan atravesarla, es decir, deben resultar "transparentes" a los mismos. Una opción es el *adelgazamiento* del material que puede afectar las propiedades estructurales y químicas de la muestra de distinta manera. Por ejemplo, si se utiliza un pulido electrolítico que no introduce daño mecánico, podría modificarse la química superficial debido a las disoluciones selectivas de aleantes. En el caso de *extraer* los precipitados de la matriz y depositarlos sobre un soporte, la limitación está dada por la efectividad del proceso de extracción.

La interpretación de la información obtenida por TEM (imágenes, patrones de difracción, espectros), requiere un cuidadoso análisis ya que resulta del promedio de la interacción de los electrones *con todo el espesor* de la muestra. Típicamente para electrones acelerados a 100 KV, los espesores varían desde varios cientos de nanómetros en aleaciones de hierro hasta 1 μm en aleaciones de aluminio.

2.3.2.1. *Las distribuciones de tamaño*

El establecimiento de las distribuciones de tamaño de los precipitados, implica condiciones más exigentes que la detección de los mismos, es decir, involucra la observación de una población de partículas con *significado estadístico* en un lapso de *tiempo razonable*.

El *tamaño mínimo detectable* depende de la técnica utilizada (réplica extractiva, TRE o lámina delgada, TLD) debido a los distintos fenómenos físicos que producen las imágenes. Las micrografías electrónicas de un *precipitado dentro de una matriz cristalina* (TLD), permiten la detección de partículas de hasta 0.5 nm en imágenes de campo claro, además de la

determinación de la distribución volumétrica de partículas con igual orientación cristalográfica en las imágenes de campo oscuro. Esta gran sensibilidad se debe al *contraste de matriz y/o contraste de precipitado*. Los mismos producen alteraciones en la amplitud y fase de los electrones incidentes debido a deformaciones elásticas en la matriz, y a diferencias cristalográficas entre el precipitado y la matriz o por su interfase⁸¹. En el caso de la observación de *una partícula sobre un soporte* (TRE), la imagen se obtiene principalmente por diferencias entre los coeficientes de absorción del soporte y el precipitado y sus diferencias de espesor, aumentando el tamaño mínimo detectable a 2 o 3 nm para TEM de resoluciones cercanas a los 0.2 nm.

En el caso de TRE también hay un límite superior en el tamaño de las partículas, ya que partículas mayores a los 1000 nm pueden sufrir modificaciones en su morfología durante el proceso de desbaste y pulido de la muestra. Esto restringe la observación de partículas de 2 a 1000 nm por TRE. Por otro lado, aunque el tamaño de las partículas sea mayor al mínimo, la detección de las mismas implica un porcentaje precipitado mínimo. Por ejemplo, Dutta y Sellars⁸² recién detectaron precipitados de 2 nm en una réplica extractiva luego de que la fracción transformada era del 22%.

A diferencia de las determinaciones de tamaño en lámina delgada, el diámetro de la partícula en TRE no depende de la orientación relativa matriz-precipitado, debido a que se observa la mayor superficie de contacto entre el precipitado y el soporte de carbón, eliminándose el cálculo laborioso de las proyecciones planas, que puede dificultarse en el caso de superposición de partículas^{83,84}.

El tamaño medio de la distribución real de partículas (x_{a2}) es menor que el hallado en la réplica (x_{a1}) [Ec. 2.11]. Esto se debe a que la probabilidad de detectar una partícula de mayor tamaño en una sección plana es mayor que para una partícula pequeña, dando una distribución con mayores dispersiones y tamaño medio que la distribución volumétrica real.

$$x_{a2} = \frac{N_s}{N_V} = \frac{x_{a1}}{\left(1 + \frac{\sigma_{a1}^2}{x_{a1}^2}\right)^2}, \quad [\text{Ec. 2.11}]$$

x_{a2} : media aritmética volumétrica,

N_V : número de partículas por unidad de volumen,

N_s : número de partículas por unidad de área,

x_{a1} : media aritmética medida en TRE,
 σ_{a1} : desviación standard medida en TRE.

2.3.2.2. La determinación de la fracción precipitada

Ashby y Ebeling⁸⁵ fueron los primeros en estudiar los errores asociados a la determinación de la fracción volumétrica de partículas esféricas de segunda fase mediante la técnica de réplica extractiva. Basándose en consideraciones estadísticas, calcularon la fracción volumétrica a partir de parámetros simples como el promedio de tamaño y su desviación standard [Ec. 2.12].

Esta ecuación es una primera aproximación al problema real, ya que considera una distribución homogénea de partículas esféricas, pero revela la necesidad de establecer un valor para el número de partículas que intersectan la superficie (N_s). El número de partículas detectadas (N) resultará siempre menor a N_s , ya que la extracción no resultará eficiente para precipitados fuertemente embebidos en la matriz [Ec. 2.13].

$$f = \int_0^{\infty} \frac{\pi}{6} x^3 N_v F_v(x) dx = \frac{\pi}{6} N_v (x_{a1}^2 + \sigma_{a1}^2) \quad [\text{Ec. 2.12}],$$

$$N_s = \frac{N}{\alpha}, \quad [\text{Ec. 2.13}],$$

f : fracción precipitada,

x : diámetro de la partícula,

N_v : número de partículas por unidad de volumen,

F_v : función de distribución volumétrica,

N_s : número de partículas que intersectan la superficie por unidad de superficie,

x_{a1} : media aritmética medida en TRE,

σ_{a1} : desviación standard medida en TRE,

N : número de partículas detectadas,

α : eficiencia de extracción.

Las distribuciones de tamaño son representativas de la situación real, siempre y cuando no se privilegie la extracción de partículas de un determinado tamaño. Ashby y Ebeling concluyeron que no hay una diferencia significativa entre las distribuciones calculadas teóricamente y

las obtenidas a partir de la TRE. Asimismo, estas distribuciones resultan similares a las obtenidas a partir de mediciones con lámina delgada si las partículas son menores a 150 nm. Por otra parte, concluyeron que si bien la técnica de la medición de partículas por TEM es sensible a las variaciones en la fracción volumétrica precipitada, no es posible el cálculo de un valor absoluto, ya que la determinación de la eficiencia de extracción tiene grandes errores asociados ($\alpha=0.9\pm0.3$).

L'Ecuyer *et al.*⁸⁶ y Hansen *et. al.*⁸⁷ utilizan en una semicuantitativa la relación de Ashby y Ebeling, al admitir la constancia de la eficiencia de extracción para una condición estandarizada. De esta forma el número de partículas detectadas resulta proporcional a la fracción volumétrica, mediante la constancia del parámetro C [Ec. 2.14].

$$\frac{6\alpha f}{\pi} = N(x_{a1}^2 + \sigma_{a1}^2) = C, \quad [\text{Ec. 2.14}].$$

- f : fracción precipitada,
- N : número de partículas extraídas,
- α : eficiencia de extracción.
- x_{a1} : media aritmética medida en TRE,
- σ_{a1} : desviación standard medida en TRE.

Aunque la determinación de la fracción volumétrica precipitada mediante la microscopía electrónica tiene asociado grandes errores y requiere largos tiempos de análisis, los métodos alternativos también presentan serias dificultades.

Por ejemplo, si bien los métodos de disolución química y electroquímica de la matriz, seguidos de centrifugación y filtración de los precipitados, son considerados los más confiables, no aseguran la colección completa de la fracción precipitada. En este aspecto, es importante la elección del tamaño del filtro y el tiempo de centrifugado para evitar la pérdida de las partículas finas. Por otro lado, el aumento de dureza en muestras revenidas producido por la precipitación de las partículas en la austenita resulta un método más indirecto, influenciado además por la distribución y la cantidad de los precipitados⁸⁸.

2.3.2.3. La composición química de los precipitados

Una de las ventajas de utilizar fuente de radiaciones ionizantes es que las

señales secundarias emitidas por la muestra, tales como rayos X, electrones retrodifundidos, secundarios y Auger y luz visible, permiten su caracterización. Las técnicas de microanálisis dispersivo en energía (Energy Dispersive Spectroscopy-EDS) y en longitud de onda (Wavelength Dispersive Spectroscopy-WDS) permiten la identificación y la cuantificación de los *elementos* presentes en la muestra mediante la detección y el procesamiento de la emisión de los *Rayos X característicos*.

Aunque la principal ventaja del microanálisis reside en ser un análisis químico localizado que permite relacionar cambios microestructurales con composicionales en pequeños volúmenes, la correcta interpretación de los espectros obtenidos requiere:

- Conocer la física de interacción de los electrones con la materia, de manera de interpretar las señales obtenidas por los detectores de rayos X.
- Identificar y minimizar las señales provenientes de fenómenos radiación espúrea (radiaciones no provenientes de la región de interés), para realizar una identificación cualitativa correcta del espectro obtenido.
- Conocer las limitaciones del análisis cuantitativo, en particular la identificación del volumen real sobre el cual se realiza la cuantificación (*resolución del microanálisis*), así como las aproximaciones utilizadas en los modelos de cálculo comerciales disponibles.

A continuación se describen brevemente las consideraciones más importantes de cada uno de los puntos mencionados.

a) Sistemas de detección de Rayos X

Las dos técnicas utilizadas en el microanálisis de Rayos X: el microanálisis dispersivo en energía y en longitud de onda, utilizan distintos sistemas de detección, cuyas principales características se encuentran resumidas en la Tabla 2.4.

<i>Características</i>	<i>EDS</i>	<i>WDS</i>
Detector	Semiconductor (Si o Ge)	Cristal monocromador (2 o más cristales) + Contador proporcional (mezclas de argón-metano)
Resolución típica a 5.9 KeV	140 eV	10 eV
Enfriamiento	Nitrógeno líquido	No requiere
Area de detección	10-30 mm ²	---
Número de cuentas típico	5-10000 cps	50000 cps
Tiempo típico de colección	1 min	30 min
Angulo de colección	0.03-0.3 sr	10 ⁻⁴ -10 ⁻⁵ sr
Tipo de colección	paralela	seriada
Eficiencia de detección	100% 2 a 20 KeV Si(Li) 100% 2-10 KeV y 20 a 60KeV IG	Variable, Z>4
Errores introducidos	Picos de escape, picos suma, líneas K/L de fluorescencia del Ge o Si según cual sea el semiconductor.	Líneas de emisión de RX de alto orden

Tabla 2.4. Principales características de las técnicas de microanálisis de Rayos X ⁸⁹.

El sistema WDS se compone de un cristal monocromador y un contador proporcional. El cristal monocromador selecciona la energía del fotón X, el cual genera en el contador, una cantidad de iones gaseosos proporcional a la energía del mismo. La detección desde el boro hasta el uranio, requiere de la presencia de varios monocromadores, ya que no es posible para un dado espaciado interplanar satisfacer la ley de Bragg para el espectro

completo de rayos X (0.2 a 20 KeV). Esta condición implica que los dos componentes del sistema de detección se encuentren siempre en foco, requiriendo montajes del tipo círculo de Rowland de gran precisión mecánica y tamaño. Aunque los tiempos de colección de los rayos X en el sistema de WDS son prolongados, consecuencia de la colección seriada, éste presenta mejores resoluciones que el EDS, y una detección de elementos livianos independiente de la electrónica asociada (ausencia de los picos de fluorescencia del silicio o germanio).

El sistema EDS resulta más compacto debido a que utiliza un semiconductor que discrimina simultáneamente la energía y la intensidad de los rayos X, por lo que se adosa fácilmente a los microscopios electrónicos. La incidencia de un fotón X produce la emisión de un fotoelectrón que genera un número de pares electrón-hueco, proporcional a la intensidad del rayo X incidente. Una de las ventajas principales de este sistema es la rapidez con que colecta los rayos X, si bien posee menores resoluciones que el sistema WDS.

b) Principios del análisis cuantitativo por AEM

El primer paso en el análisis cuantitativo es la identificación de las líneas de rayos X provenientes de la zona de interés. En el AEM resulta particularmente importante establecer las condiciones que permiten minimizar la radiación espúrea *coherente* o *incoherente*, producto de la interacción entre los electrones y los componentes internos del equipo, *obteniendo simultáneamente* una señal significativa de la zona de estudio⁸⁹.

Por ejemplo, la posición del detector entre las piezas polares restringe el ángulo de colección de los rayos X, reduciendo así la velocidad de conteo y consecuentemente la relación pico/fondo del espectro obtenido. Por otro lado, el aumento del tiempo de conteo y el ángulo de tilt que aumentan la relación pico/fondo, producen la aparición de radiación característica de cobre del portamuestras o de la grilla, de hierro por las piezas polares y de silicio por la fluorescencia del detector, aumentando el riesgo de daño por irradiación y la contaminación de la zona de interés.

El segundo paso del análisis cuantitativo consiste en determinar la zona *real* de la cual se emiten los rayos X, es decir, determinar la región de interacción electrón-muestra. Para ello, es fundamental el concepto de resolución del microanálisis: la resolución espacial, química y por energía.

La *resolución espacial* se define como la menor distancia (R) entre dos

volúmenes que permite análisis independientes de rayos X. Ésta es máxima (R mínimo) al aumentar la energía del haz incidente, al disminuir el espesor de la lámina y el diámetro del haz incidente [Ec. 2.15].

$$R = \left(\frac{d + (b^2 + d^2)^{1/2}}{2} \right), \text{ siendo } b \propto \frac{Z}{E_0} \left(\frac{\rho}{A} \right)^{1/2} t^{3/2} \quad [\text{Ec. 2.15}].$$

R : resolución espacial (μm),

b : diámetro de la sección de interacción inelástica (μm),

d : diámetro del haz incidente (μm),

Z : número atómico de la muestra,

A : número másico de la muestra,

ρ : densidad de la muestra (g/cm^3),

E_0 : energía de los electrones incidentes (KV),

t : espesor de la muestra (μm).

La AEM posee mayores resoluciones espaciales que la SEM o la Microsonda Electrónica (Electron Probe Microscope Analyzer-EPMA) debido a que utiliza mayores tensiones de aceleración (100 a 400 KV) y menores tamaños de haz (2 a 30 nm), sin embargo la *resolución química* (definida como la fracción atómica o másica mínima capaz de ser detectada⁹⁰, R_Q) resulta comparable a las otras técnicas mencionadas (Tabla 2.5). Esto es consecuencia de los pequeños diámetros de haz utilizados, los cuales disminuyen la relación pico-fondo, perjudicando la detección de los elementos de baja proporción para un tiempo de conteo razonable.

La extracción de las partículas pequeñas elimina la emisión de la matriz, y por lo tanto, elimina el cambio aparente de composición del precipitado al disminuir su tamaño⁹¹, aumentando así la resolución espacial del AEM.

Por último, la *resolución en energía* (R_e), definida como la diferencia de energía mínima entre dos líneas de emisión adyacentes de rayos X que permiten la identificación inequívoca de las mismas (Criterio de Rayleigh), resulta mayor en el AEM. Esto se debe a que la utilización de mayores tensiones de aceleración permite la excitación de líneas de mayores energías, las cuales están más separadas y permiten análisis matemáticos más sencillo de las mismas.

<i>Técnica</i>	<i>AEM</i>	<i>SEM/EPMA</i>
<i>Característica</i>		
d (μm)	0.01 (TIG) 0.002 (FEG)	0.1
R (μm)	$0.5 \cdot 10^{-4}$	0.5
R_Q (% p/p)	0.1 a 1 %	
R_e	Muy buena	Restringida para energías < 4 KeV

Tabla 2.5. Resoluciones en las técnicas de microanálisis de Rayos X.

d : diámetro de haz electrónico utilizado (TIG: fuente termoiónica, FEG: fuente de electrones por emisión de campo), R : resolución espacial, R_Q : resolución química, R_e : resolución en energía.

En tercer lugar, es necesario el cálculo de las concentraciones a partir de las intensidades de las líneas de emisión de los elementos constitutivos de la muestra. Para ello es necesario la determinación del factor K de corrección de intensidades⁹², el cual es función de las características de la muestra (número atómico, densidad, coeficiente de ionización y emisión de la línea considerada, espesor), del detector y de las condiciones de operación (ver Anexo 1).

La expresión de K puede simplificarse en el caso de una muestra delgada, si se desprecia la interacción de los rayos X con la muestra u. a vez que se han emitido. Esto conduce a que la proporcionalidad entre las concentraciones y las intensidades medidas, depende esencialmente del número atómico de los elementos considerados. La simplificación mencionada es la base de la técnica establecida por Cliff y Lorimer⁹³, conocida como el método *k-ratio*, expresada por la Ec. 2.16.

$$\frac{C_i}{C_j} = k_y \frac{I_i^{Spec}}{I_j^{Spec}}, \quad \text{siendo } k_y = \frac{\left(\frac{Q\omega\alpha\varepsilon}{A}\right)_i}{\left(\frac{Q\omega\alpha\varepsilon}{A}\right)_j} \quad [\text{Ec. 2.16}].$$

- C_i : concentración del elemento i en la muestra,
 C_j : concentración del elemento j en la muestra,
 I_i^{Spec} : intensidad de la línea elegida para la cuantificación de i ,
 I_j^{Spec} : intensidad de la línea elegida para la cuantificación de j ,
 k_{ij} : factor de Cliff-Lorimer,
 Q : sección eficaz para la ionización de la capa considerada del elemento. Q es función de la tensión utilizada,
 ω : rendimiento de fluorescencia X de la capa considerada,
 α : probabilidad de emisión para la línea considerada (K, L, etc),
 A : peso atómico del elemento,
 ϵ : eficiencia del detector para la línea considerada.

Aunque la determinación de la composición resulta más sencilla al utilizar la hipótesis de Cliff y Lorimer, el principal problema que presenta la Ecuación 2.16 es establecer la exactitud y la precisión del parámetro k_{ij} .

La determinación experimental de k_{ij} requiere de la preparación de patrones lo suficientemente delgados como para despreciar la absorción de los rayos X emitidos, o determinar el espesor de los mismos para considerar su efecto. El error experimental de k_{ij} , está determinado por el error asociado a las intensidades de los elementos i y j . Si cada una de las intensidades de las líneas de los elementos i y j es de 10000 cuentas, el error relativo para cada una es del $\sim \pm 3\%$ para un nivel de confianza del 99%, resultando en un error relativo para k_{ij} del $\sim \pm 4.5\%$. Si se acumulan 100000 cuentas para las intensidades individuales, el error relativo de k_{ij} disminuye al $\sim \pm 1.7$. Este valor resulta la mejor precisión en un AEM y es prácticamente inalcanzable debido a los extensos tiempos de análisis requeridos.

La imprecisión de los valores teóricos de k_{ij} reside en las diferentes expresiones para el cálculo del producto $Q\omega$ (Q : sección eficaz de ionización, ω rendimiento de fluorescencia de rayos X para el elemento considerado) y en la determinación de la eficiencia del detector (ϵ) en el rango de 1 a 20 KeV. Existen varios modelos para el cálculo de Q : Mott-Massey (1949), Green-Cosslett (1961), Powell (1976), Brown-Powell (1974/76), Zaluzec (1981), Schreiber & Wims (1981)⁹⁴. Éstos difieren con el resultado experimental de k_{ij} entre un 4 al 14 % para las líneas K y en un 30 al 60% para las líneas L y M. Esto indica que cuando la determinación de composición involucra una mezcla de familias de líneas el resultado es menos confiable. Por su parte, la eficiencia de detección se reduce con el envejecimiento del equipo especialmente para los elementos más livianos (1 a 20% para energías de 1 a 3 KeV)⁹⁵.

Las consideraciones precedentes indican que los resultados obtenidos en el microanálisis en AEM dependen de la antigüedad del detector y de las condiciones elegidas. Por otro lado, mientras la preparación de patrones sea laboriosa y la determinación del espesor imprecisa, los modelos teóricos resultarían la mejor elección para el cálculo de las concentraciones, lo que implica un *error* en las mismas no menor a un 15% debido a las diferencias de cálculo de los modelos existentes^{96,97}.

En el Anexo 1 se muestran las diferencias encontradas en la rutina de cuantificación del software de EDAX a partir de la utilización de los distintos modelos mencionados, y el criterio elegido en este trabajo para la presentación de los resultados del microanálisis utilizado.

Referencias

- ¹ P. McIntyre, *Hydrogen Degradation of Ferrous Alloys*, (R. Oriani, J. Hirth, M. Smialowsky eds), Noyes Publications, Park Ridge, New Jersey, 763 (1985).
- ² R. A. Oriani, *Environmental-Induced Cracking of Metals*, NACE-10, R. Gangloff, M. Ives eds. (1988).
- ³ H. K. Birbaun, I. M. Robertson, P. Sofronis, D. Teter, *Mechanisms of Hydrogen Related Fracture-A Review*, Corrosion-Deformation Interaction, Eurocor-96, No. 91 (1996).
- ⁴ S. Ghar, M. L. Grossbeck, H. K. Birnbaum, *Acta Metall.*, **25**, 125 (1977).
- ⁵ C. D. Beachem, *Metall. Trans.*, **3**, p. 437 (1972).
- ⁶ H. Matsui, H. Kimura, S. Moriya, *Mater. Sci. Eng.* **40**, 207 (1979), H. Matsui, H. Kimura, A. Kimura, *Mater. Sci. Eng.* **40**, 227 (1979).
- ⁷ S. Moriya, H. Matsui, H. Kimura, *Mater. Sci. Eng.* **40**, 217 (1979).
- ⁸ A. Kimura, H. K. Birbaun, *Scr. Metall.* **21**, 53 (1987).
- ⁹ A. Adair, R. Hook, *Acta Metall.* **4**, 114 (1956).
- ¹⁰ Y. Tobe, W. R. Tyson, *Scripta Metall.* **11**, 849 (1977).
- ¹¹ R. Oriani, P. Josephic, *Metall. Trans A.*, **11A**, 1809 (1980).
- ¹² A. R. Troiano, *Trans. ASM*, **52**, p. 64 (1960).
- ¹³ R. A. Oriani, *BunsenGesellschaft Phys Chemie*, **76**, p. 848 (1972).
- ¹⁴ B. J. Berkowitz, H. H. Horowitz, *J. Electrochem. Soc.* **129** (3), 468 (1982).
- ¹⁵ X. L. Cheng, H. Y. Ma, J. P. Zhang, X. Chen, S. H. Chen, H. Q. Yang, *Corrosion* **54**, No.5, 369 (1998).
- ¹⁶ D. R. Morris, L. P. Sampalenau, D. N. Veysey, *J. Electrochem. Soc.* **127**, 1228 (1980).
- ¹⁷ P. Bruzzoni, A. L. Burkart, R. Garavaglia, "Pasivación de aceros al carbono y monitoreo instantáneo de la corrosión en Plantas de agua

- pesada", Dpto. de Química, CNEA, PQ/Q/FQ-61 (1981).
- ¹⁸ C. Das, G. Venkateswaran, *Corrosion Sci.* **27**, No.12, 1287 (1987).
- ¹⁹ P. H. Tewari, M. G. Bailey, A. B. Campbell, *Corrosion Science* **19**, 573 (1979).
- ²⁰ M. Hay, D. Dautovich, *Current Solutions to Hydrogen Problems in Steels*, C. Interrante & G. Pressouyre eds., ASM, Metals Park, Ohio, 191 (1982).
- ²¹ P. H. Tewari, G. J. Wallace, A. B. Campbell, "The solubility of Iron Sulfides and Their Role in Mass Transport in Girdler-Sulfide Heavy Water Plants", Atomic Energy of Canada Limited, Report AECL-5960 (1978).
- ²² H. Ashabi, M. Ueno, T. Yonezawa, *Corrosion/93*, paper 130, NACE, Houston (1993).
- ²³ J. B. Greer, *Materials Performance*, p.11 (March 1975).
- ²⁴ G. Pressouyre, J. Dollet, B. Vieillard-Baron, *Mém. Scient. Revue de Métallurgie*, April-May 1982, p. 161-176 y 217-228.
- ²⁵ J. K. Tien, *Effect of hydrogen on behavior of materials*, I. M. Bernstein, A. W. Thompson eds., Jackson Lake Conf. AIME, 309 (1975).
- ²⁶ A. W. Thompson, I. M. Bernstein, *Advanced in Corrosion Science and Technology*, Vol 7, R. W. Staehle and M. Fontana eds, Plenum Publishing, New York (1980) p.53.
- ²⁷ G. M. Pressouyre, *Acta Metall.* **28**, 895 (1979).
- ²⁸ G. M. Pressouyre, *Met. Trans.* **10A**, 1571 (1979).
- ²⁹ G. M. Pressouyre, *Met. Trans* **12^a**, 835 (1981).
- ³⁰ S. M. Lee, J. Y. Lee, *Acta metall.*, **35** (11), 2695 (1987).
- ³¹ I. M. Bernstein, G. M. Pressouyre, *Hydrogen Degradation of Ferrous Alloys*, R. Oriani, J. Hirth, M. Smialowski, Noyes Publication (1988), p. 641.
- ³² T. M. Swanson, J. P. Palmer, *Materials Performance* **11**, 16 (1972).
- ³³ *ASM Handbook* Vol 1, 10th Edition.
- ³⁴ G. Echaniz, T. Pérez, G. Fitsimmons, Informe CINI 950/96.
- ³⁵ G. Echaniz, Ph. D., *The effect of microestructure in the hydrogen embrittlement resistance in High Strength Low Alloy Steels*, University of Manchester (1997).
- ³⁶ P. Auger, *J. Phys. Radiat*, **6**, 205.
- ³⁷ D. Shackleton, P. Kelly, *Physical Properties of Martensite and Bainite*, ISI Spec. Rep. 93, The Iron and Steel Institute, London, 126 (1965).
- ³⁸ G. Echaniz, C. Morales, T. Pérez, "Advances in Corrosion Control and Materials in Oil and Gas Production", Papers from Eurocorr 97 y 98, European Federation of Corrosion Publications, P. S. Jackman, L. M. Smith ed (1999), Paper No. 13.
- ³⁹ P. J. Grobner, D. L. Sponseller, W. W. Cias, *Materials Performance*, **35** (4), p.35 (1975).
- ⁴⁰ M. Watkins, R. Ayer, *Corrosion* 95, Paper 50, NACE International,

Houston, Texas, USA, 1995.

⁴¹ H. Asahi, Y. Sogo, M. Ueno, H. Higashiyama, *Corrosion* 88, Paper 56, St. Louis, Missouri, USA, 1988.

⁴² A. Ginsell, X. Garat, *Proceedings of European Federation of Corrosion, Event No. 208, Eurocorr 97*, Trondheim, Norway, 1997, Vol. 1, p. 147.

⁴³ B. Bramfitt y J. Speer, *Met. Trans. A*, **21 A**, 817 (1990).

⁴⁴ H. K. D. H. Bhadesia, D. V. Edmonds, *Metall. Trans. A*, **10 A**, 895 (1979).

⁴⁵ V. T. T. Miihkinen, D. V. Edmonds, *Mater. Sci. Technol.*, **3**, 422 (1987).

⁴⁶ P. J. Grobner, D. L. Sponseller, D. E. Diesburg, *Corrosion-NACE* **35** (6), June 1979, p. 240.

⁴⁷ P. J. Grobner, D. L. Sponseller, D. E. Diesburg, *Corrosion NACE*, **35** (4), 175 (1976).

⁴⁸ D. S. Burns, *Materials Performance*, **15**, 21 (1976).

⁴⁹ A. R. Troiano, R. F. Hehemann, *Materials Performance*, **18**, 31 (1979).

⁵⁰ B. D. Craig, *Metall. Trans. A*, **13 A**, 1099 (1982).

⁵¹ S. Talbot-Besnard, *Mém. Scient. Renue de Métallurgie*, June 1979, **76**, no.6, p. 357.

⁵² F. R. David, G. C Gunter, M. F. Galis, *Corrosion* 89, Paper 474, New Orleans, Luisiana, April 17-21 (1989).

⁵³ A. Constance, G. Henry, *Traitment thermique*, January-February 1983, no. 171, p. 52.

⁵⁴ T. Gladman, F. B. Pickering, *Journal of the Iron and Steel Institute*, p. 653 (June 1967).

⁵⁵ R. K. Amin, F. B. Pickering, *Thermomechanical Processing of Microalloyed Austenite*, A. J. DeArdo, G. A Ratz, P. J. Wray eds., Proceedings of the International Conference on the Thermomechanical Processing of Microalloyed Austenite, Pittsburgh, Pennsylvania, August 17-19, 1981, p. 1.

⁵⁶ T. Gladman, *Proceedings of the Royal Society of London*, **294**, 298 (1966).

⁵⁷ M. Hillert, *Acta Metall.*, **13**, 227 (1965).

⁵⁸ C. Zener, *Trans. AIME*, **175**, 15 (1949).

⁵⁹ T. Gladman, *Proc. R. Soc.*, **294**^a, 298 (1966).

⁶⁰ P. Hellman, M. Hillert, *Scand. J. Met.*, **4**, 211 (1975).

⁶¹ B. R. Patterson, Y. Liu, *Metall. Trans. A*, **23**^a, 2481 (1990).

⁶² D. W. Tian, L. P. Karjalainen, Bainan Qian, Xiaofeng Chen, *Metall. Trans. A*, **27**^a, 4031 (1996).

⁶³ *High Stengh Low Alloy Steels*, Wollongong, August 20-24, 1984. D. P. Dune, T. Chandra eds.(Port Kembla, N. S. W: South Coast Printers, 1985), p. 7.

⁶⁴ B. Bacroix, M. G. Akben, J. J. Jonas, *Thermomechanical Processing of Microalloyed Austenite* (TMS-AIME, Warrendale, PA, 1982) p. 293.

⁶⁵ L. J. Cuddy, *Thermomechanical Processing of Microalloyed Austenite*, A.

- J. DeArdo, G. A. Ratz, P. J. Wray eds, Pittsburgh, August 17-19 (1981), p. 129.
- ⁶⁶ I. W. Weiss, J. J. Jonas, *Metallurgical Transactions A*, **11**^A, 403 (1980).
- ⁶⁷ D. Q. Bai, S. Yue, W. P. Sun, J. J. Jonas, *Proceedings of the International Conference, Microstructure and Properties of Microalloyed and Other HSLA Steels*, De. A. J. DeArdo, *Iron and Steel Society*, 165 (1991).
- ⁶⁸ M. J. Luton, R. Dorvel, R. A. Petkovic, *Metall. Trans A*, **11**^A, 411 (1980).
- ⁶⁹ C. Ouchi, "Thermomechanical Processing of High Strength Low Alloy Steels", Butterworth & Co. Publishers, Cap. 7 (1988).
- ⁷⁰ M. J. Luton, R. Dorvel, R. A. Petkovic, *Metall. Trans A*, **11**^A, 411 (1980).
- ⁷¹ A. Tahara, L. Kuruma, Y. Hayashi, *Materials Transactions, JIM*, **30** (7), 498 (1989).
- ⁷² A. McNabb, P. Foster, *Trans. TMS-AIME*, **227**, 618 (1967).
- ⁷³ G. Caskey, W. Pillinger, *Metall. Trans. A*, **6**^A, 467 (1975).
- ⁷⁴ M. A.V. Devanathan, Z. Stachurski, *Proc. Roy. Soc. London*, **A270**, 90 (1962).
- ⁷⁵ R. A. Oriani, *Acta Metall.* **18**, 147 (1970).
- ⁷⁶ C. D. Kim, A. W. Loginow, *Corrosion-NACE* **24** (10), p. 313 (1968).
- ⁷⁷ E. Riecke, H. Liesegang, H. J. Grabke, *Werkstoffe und Korrosion* **38**, p. 310 (1987).
- ⁷⁸ M. G. Hay, D. P. Dautovich, *Materials Performance* **16** (6), p.30 (1977).
- ⁷⁹ M. G. Hay, *Corrosion 91-NACE*, Paper No. 13, Cincinnati, Ohio, March 11-15 (1991).
- ⁸⁰ D. B. Williams, C. B. Carter, *Transmission Electron Microscopy*, Tomo I, Plenum Publishing, New York (1996).
- ⁸¹ P. B. Hirsh, A. Howie, R. B. Nicholson, D. W. Pashley, M. J. Whelan, *Electron Microscopy of Thin Crystals*, Butterworths, London (1965).
- ⁸² B. Dutta, C. M. Sellars, *Mater. Sci. Technol.*, **2**, 146-153 (1986).
- ⁸³ J. E. Hilliard, *Trans. Met. Soc. AIME*, **224**, 906 (1962).
- ⁸⁴ J. W. Cahn, J. Nutting, *Trans. Met. Soc. AIME*, **215**, 526 (1959).
- ⁸⁵ M. F. Ashby, R. Ebeling, *Trans. Met. Soc. AIME*, **236**, 1396 (1966)
- ⁸⁶ L'Ecuyer, G. L'Espérance, M.G. Akben, B. Bacroix, *Acta metall.*, **5**, 1149 (1987).
- ⁸⁷ S. S. Hansen, J. B. Vander Sande, Morris Cohen, *Met. Trans A*, **11 A**, 387 (1980).
- ⁸⁸ A. Le Bon, J. Rofes-Vernis, C. Rossard, *Mèm. Sci. Rev. Metall.*, **70**, 577 (1973).
- ⁸⁹ D. B. Williams, C. B. Carter, *Transmission Electron Microscopy*, Tomo IV, Plenum Publishing, New York (1996).
- ⁹⁰ T. O Zeibold, *Anal. Chem.* **39**, 858 (1967).
- ⁹¹ Z. Horita, T. Sano, M. Nemoto, *ISIJ International*, **29**, 179 (1989).
- ⁹² R. Casting, *Proc. Isht Int. Conf. Electron Microscopy*, Delft 1949, p.60.

- ⁹³ G. Cliff, G. W. Lorimer, *J. Microsc.* **103**, 203 (1975).
- ⁹⁴ D. C. Joy, A. D. Romig Jr., J. I. Goldstein, *Principles of Analytical Electron Microscopy*, Plenum Press, New York (1986).
- ⁹⁵ J. I. Goldstein, D. E. Newbery, P. Echlin, D. C. Joy, A. D. Romig Jr., C. E. Lyman, C. Fiori, E. Lifshin, *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*, Plenum Press, New York (1992), Cap. 7, 8 y 9.
- ⁹⁶ D. M. Maher, D. C. Joy, M. B. Ellington, N. J. Zaluzec, P. E. Mochel, *Analytical Electron Microscopy*, R. H. Geiss eds., San Francisco Press, San Francisco (1981).
- ⁹⁷ J. I. Goldstein, *Introduction to Analytical Electron Microscopy*, J. J. Hren, J. I. Goldstein and D. C. Joy eds., Plenum Publishing, New York (1977).

3. Procedimiento experimental

A continuación, se describen los procedimientos experimentales utilizados en la caracterización microestructural y la evaluación de la interacción microestructura-hidrógeno.

3.1. Materiales estudiados

Los materiales utilizados son aceros del tipo AISI/SAE 4130, con fluencias entre 650 y 800 MPa. La cantidad de carbono se encuentra entre 0.2 y 0.3%, el contenido de aleante (Cr, Mo y Mn) es menor al 3%, y el tenor de azufre, de oxígeno y de nitrógeno es menor al 0.007% (Tabla 3.1).

Los materiales de la serie S (S90 y S92) son del tipo microaleado de segunda generación¹, con 0.90% de cromo, 0.45% de molibdeno, con titanio y niobio, y 0.06% de aluminio. La composición química del material NA1 es similar a los de la serie S, pero no posee microaleantes. Los materiales de la serie C (C57, C33, C61, C27) poseen mayores contenidos de molibdeno (0.70%) y cobre (0.04 a 0.15 %) y un 0.03% de aluminio. Los materiales de la serie NP poseen menor contenido de cromo (0.45%) y aluminio similar a la serie C. Los aceros C27 y NP490 sólo poseen la adición de un microaleante: niobio para el primero y titanio para el segundo.

Los materiales de partida para los tratamientos realizados, fueron trozos de tubos sin costura con distintos diámetros externos y espesores (Tabla 3.2) tratados en planta. Se denominaron aquí, *materiales originales*.

3. Procedimiento experimental

<i>Elem</i>	<i>Material</i>								
	<i>S92</i>	<i>S90</i>	<i>C57</i>	<i>C61</i>	<i>C27^A</i>	<i>C33</i>	<i>NP490^B</i>	<i>NP110</i>	<i>NA1^C</i>
C	0.26	0.25	0.24	0.22	0.23	0.25	0.25	0.22	0.24
Cr	0.93	0.87	0.96	0.97	0.96	0.98	0.44	0.49	0.85
Mo	0.45	0.44	0.67	0.70	0.67	0.74	0.28	0.74	0.47
Mn	0.43	0.49	0.50	0.40	0.50	0.40	0.49	0.27	0.49
Si	0.31	0.31	0.22	0.20	0.22	0.17	0.13	0.11	0.27
Al	0.06	0.07	0.02	0.024	0.023	0.026	0.03	0.025	0.05
Ti	0.027	0.011	0.022	0.015	0.002	0.017	0.017	0.017	0.004
Nb	0.025	0.030	0.029	0.028	0.023	0.028	0.001	0.025	0.001
P	0.007	0.010	0.011	0.006	0.009	0.007	0.007	0.007	0.005
S	0.006	0.004	0.001	0.001	0.001	0.001	0.002	0.002	0.001
N	0.0059	0.0032	0.0058	0.0068	0.0048	0.0046	0.0053	0.0043	0.004
O	0.0014	0.0011	0.0021	0.0029	0.0016	0.0032	0.0030	0.0036	0.0016
Ca	0.0003	0.0003	0.0018	0.0024	0.0011	0.0026	0.0048	0.0026	0.0009
B	0.0013	0.0013	0.0015	0.0013	0.0015	0.0010	0.0011	0.0010	0.002
Cu	0.02	0.01	0.15	0.05	0.04	0.05	0.01	0.01	0.01

Tabla 3.1. Composición química de los materiales estudiados (%p/p)

En la determinación de la composición química se utilizaron: un espectrómetro de emisión óptica ARL 3640 para la determinación de los elementos metálicos y los metaloides, un analizador de gases LECO TC-136 para la determinación de oxígeno y nitrógeno, y un analizador LECO CS-114 para la determinación de carbono y azufre. Se realizó en el Laboratorio Químico de Siderca (LAQU).

(^A) Material sin adición de titanio. (^B) Material sin niobio. (^C) Material sin adición de titanio y niobio.

<i>Material</i>	<i>Diámetro externo</i> <i>(cm)</i>	<i>Espesor del tubo</i> <i>(mm)</i>
S92	24.45	15.5
S90	12.70	10.8
C57	27.30	23.0
C61	24.45	13.84
C27	24.45	15.11
C33	26.95	25.2
NP490	13.97	13.6
NP110	17.78	12.0
NA1	17.78	18.6

Tabla 3.2. Dimensiones de los tubos de los cuales se extrajeron los materiales analizados.

3.2. Tratamientos realizados

Dada la importancia de los precipitados que se forman a altas temperaturas en la evolución de la microestructura y sus consecuentes interacciones con el hidrógeno, uno de los objetivos de la tesis fue el seguimiento de las cinéticas de disolución y formación de esos precipitados. Para ello se recurrió a tratamientos de austenizado entre 900°C y 1250°C (identificados como clase 1 y clase 2, Tabla 3.3), algunos revenidos de los tratamientos anteriores (identificados como clase 3) y simulaciones del proceso termomecánico de laminación.

3.2.1. Tratamientos térmicos en mufla

Los tratamientos térmicos se realizaron sobre trozos de aproximadamente 30cm x 30cm x espesor del tubo original. Se empleó un horno de resistencia, en el cual el control térmico se realizó con termocuplas en contacto con la muestra. Los tratamientos realizados pueden dividirse en tres clases (Tabla 3.3):

- 1) *austenizados convencionales*, con temperaturas menores a los 1000°C, seguidos de temple (Q1 a Q4).
- 2) *austenizados no convencionales*, realizados a temperaturas mayores a 1000°C (Q5 a Q7) o de doble austenizado con temple intermedio (Q8 a Q10).
- 3) *revenidos de tratamientos anteriores*, realizados a temperaturas mayores de 650°C durante una hora.

Denominación		Tratamiento térmico
Clase 1	Q1	N+900°C (1h) Q
	Q2	N+940°C (1h) Q
	Q3	N+980°C (1h) Q
	Q4	N+980°C (5h) Q
Clase 2	Q5	N+1200°C (1h) Q
	Q6	N+1235°C (10min) Q
	Q7	N+1250°C (1h) Q
	Q8	N+1200°C (1h) Q + 900°C (1h) Q
	Q9	N+1200°C (1h) Q + 900°C (4h) Q
	Q10	N+1250°C (1h) Q + 900°C (4h) Q
Clase 3	R12	N+900°C(1h) Q + 690°C (1h) A
	R13	N+1200°C (1h) Q + 900°C (4h) Q + 690°C (1h) A
	R14	N+1200°C (1h) A + 900°C (4h) Q + 690°C (1h) A
	R16	N+1200°C (1h) Q + 650°C (1h) A

Tabla 3.3. Tratamientos térmicos realizados.

Q: templado en agua. La velocidad de enfriamiento entre los 500°-900°C, fue del orden mayor a 40°C/s. A: enfriado al aire. N: normalizado a 900°C (1h).

3.2.2. Tratamientos termomecánicos

La deformación en caliente de planta se simuló a partir de siete ensayos de compresión múltiple en una máquina Gleeble 3500, a distintas temperaturas y con distintas velocidades de enfriamiento. Las probetas utilizadas fueron cilindros de 10 mm de diámetro y 12 mm de altura. La evolución térmica se registró mediante termocuplas, mientras que las cargas y las deformaciones impuestas a la muestra se midieron con una celda de carga y transductores LVDT respectivamente.

Cada simulación consistió de tres partes (Figura 3.1): el calentamiento inicial, la secuencia de deformaciones y el enfriamiento hasta la temperatura final.

El calentamiento inicial (10 min. a 1240°C) se realizó con el objeto de homogeneizar la microestructura y disolver los carbonitruros de niobio. La deformación (ϵ) se realizó en cinco etapas consecutivas, descritas en la Tabla 3.4. Los valores de ϵ y de la velocidad de deformación ($d\epsilon/dt$) reportados corresponden a los valores medios calculados en cada etapa de la laminación para un tubo de espesor inicial de 36 mm y final de 13.6 mm, en condiciones de deformación plana. Se utilizaron dos velocidades de enfriamiento luego de la deformación (2.5°C/s para los ensayos 1 a 3, 1°C/s para los ensayos 4 a 6), para permitir el crecimiento de los precipitados nucleados durante la deformación. El temple final evitó transformaciones de fase a temperaturas menores.

El ensayo 7 (Figura 3.1 c), simula además la permanencia de los tubos en un horno de calentamiento que en el proceso real sigue al proceso de deformación previamente descrito.

Etapa	ϵ_1	ϵ_2	ϵ_3	ϵ_4	ϵ_5
ϵ	0.37	0.31	0.22	0.06	0.04
$d\epsilon/dt$ (s ⁻¹)	8.5	11.6	13.5	7.2	8.0
t(s)	0.74	0.72	0.43	0.5	0.36

Tabla 3.4. Condiciones de deformación para los tests 1 al 7.

ϵ_i : etapa i -ésima de deformación. t: tiempo transcurrido entre las deformaciones sucesivas.

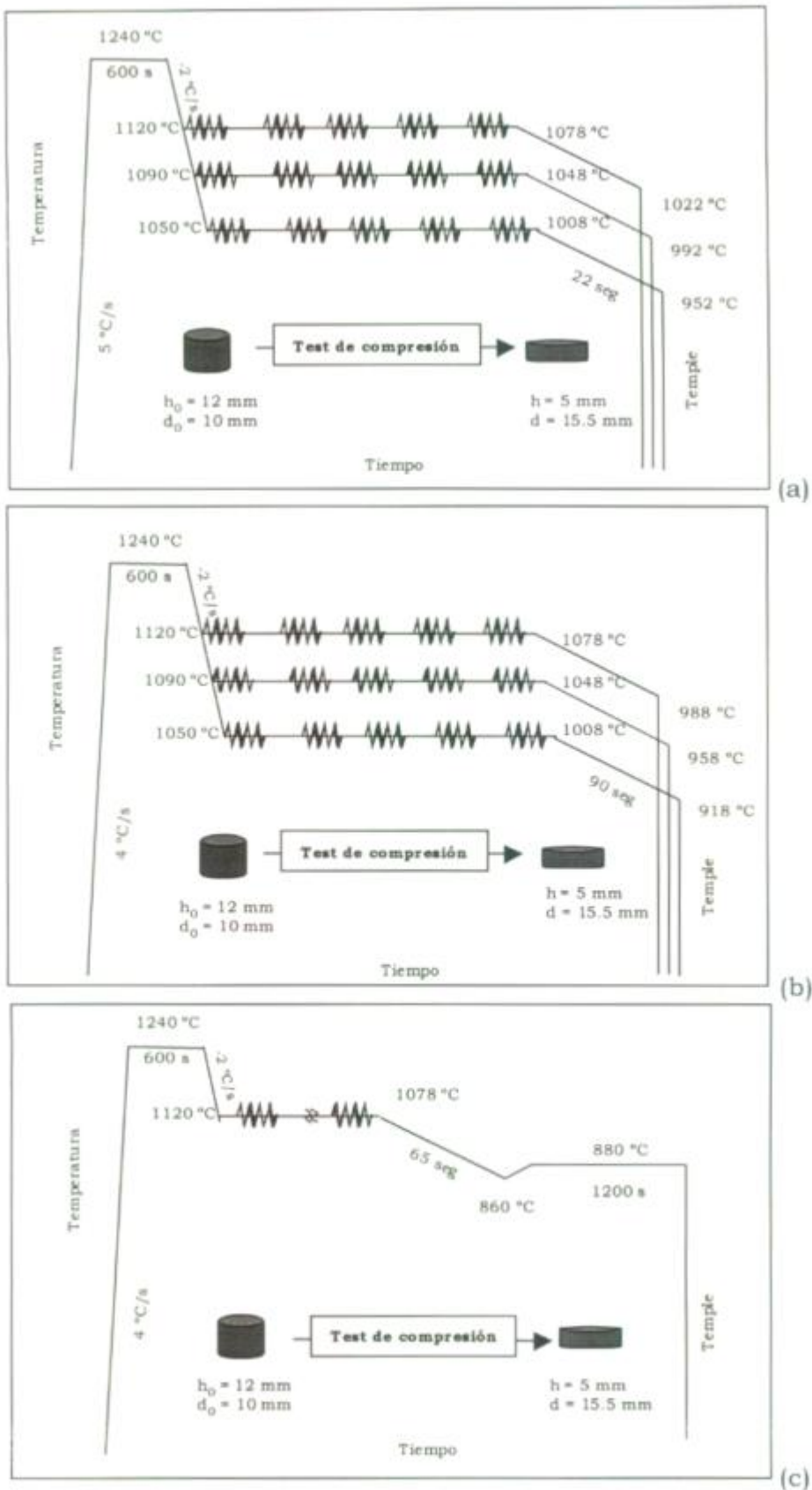


Figura 3.1 Esquema de los tratamientos termomecánicos realizados.

(a) Test 1 al 3, velocidad de enfriamiento $2.5\text{ }^{\circ}\text{C/s}$ y (b) Test 4 al 6, velocidad de enfriamiento $1\text{ }^{\circ}\text{C/s}$, en orden decreciente de temperatura. (c) Test 7.

3.3. Caracterización de los materiales

La caracterización microestructural de las muestras originales y las tratadas térmicamente, se realizó en la dirección radial del tubo. En las probetas del tratamiento termomecánico se analizó una sección de la parte media del cilindro perpendicular a la dirección de deformación (Figura 3.2). Las microestructuras se revelaron con Nital al 2%.

Para determinar el tamaño de grano austenítico se realizó un ataque de las probetas pulidas con pasta de diamante ($1\ \mu\text{m}$) con una solución acuosa de 2% de ácido picrico y 2% de tensioactivo aproximadamente a 50°C . Una vez revelado el grano, el tamaño del mismo, se midió a partir del conteo de las intersecciones entre un eje arbitrariamente trazado y los bordes de grano en la pantalla calibrada del microscopio óptico.

El análisis químico y morfológico de las inclusiones, de la precipitación mayor al micrón y las fases y aleantes presentes, se hicieron mediante microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido, mientras que el análisis de la precipitación menor al micrón se realizó por microscopía analítica de transmisión.

Se determinaron la tensión de fluencia, la tensión máxima (miniprobeta cilíndrica MR4, con un diámetro de 4 mm y 20 mm de largo en la zona calibrada), y la dureza (se reporta como el promedio de las nueve mediciones tomadas en el espesor del tubo, como lo indica la Figura 3.3).

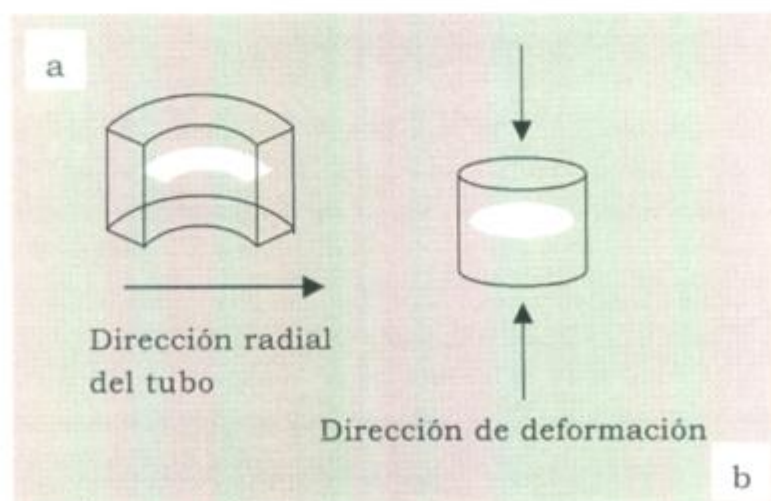


Figura 3.2 Secciones en las que se realizó la caracterización microestructural.

(a) Sección radial del tubo de acero (muestras de tratamientos térmicos). (b) Sección perpendicular al eje de la dirección de deformación (muestras para tratamientos termomecánicos).

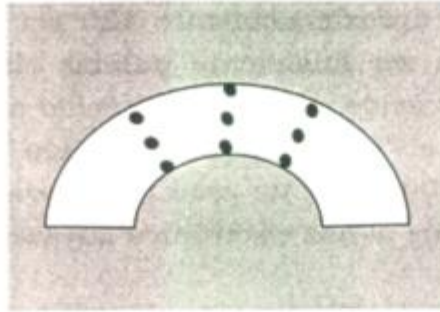


Figura 3.3 Distribución de las mediciones de dureza en el espesor del tubo.

3.3.1. *Análisis de la precipitación utilizando la Microscopía Electrónica de Transmisión*

Para el análisis de la precipitación de tamaño menor al micrón, se utilizaron las técnicas de lámina delgada, y de réplica extractiva de simple etapa que utiliza carbón como soporte.

Las distribuciones de tamaño de los precipitados extraídos de la matriz, se caracterizaron mediante los parámetros estadísticos convencionales mostrados en el Anexo 3, y mediante la deconvolución de los histogramas y gráficos de frecuencia acumulada.

Para la preparación de réplicas, las probetas pulidas con papel abrasivo de carburo de silicio (hasta #600) y con pasta de diamante (hasta $1\mu\text{m}$) se atacaron con Nital 2%. Se les depositó luego, una fina capa de grafito en la cual se marcó una grilla de $2 \times 2\text{ mm}$ ($p: 5 \cdot 10^{-5}\text{ Torr}$, Metalizadora Edwards Spidvac Modelo 12E6/1229). Las probetas se sumergieron en Nital 5% hasta que se observó el despegue parcial de la capa depositada, sumergiéndolas luego en metanol (Merk, grado analítico) para completar el proceso. Las réplicas se tomaron con grillas de cobre y se lavaron dos veces con metanol para ser inmediatamente secadas con lámpara. Este último procedimiento restringe el movimiento de las partículas una vez que se adhieren a la lámina de carbón.

Para la preparación de láminas delgadas, se cortaron láminas de aproximadamente $500\mu\text{m}$ con una máquina de corte de baja velocidad ISOMET, que utiliza un disco diamantado y kerosene como lubricante. Luego, se cortaron discos de 3 mm de diámetro de la lámina obtenida en la primera etapa, con una cortadora ultrasónica (Gatan, Modelo 601) que

utiliza carburo de boro ($10\ \mu\text{m}$) como abrasivo. Las muestras circulares fueron rebajadas hasta aproximadamente $120\ \mu\text{m}$ con papel abrasivo de carburo de silicio, para ser finalmente pulidas electroquímicamente con una solución 10 % (v/v) ácido perclórico en ácido acético (ambos reactivos de grado analítico) en el TENUPOL 2. El pulido se realizó a 25°C con corrientes entre 200 y 400 mA. Este proceso genera una perforación y una zona delgada transparente al haz electrónico adyacente a ella.

Se estudió, además, la validez de la constancia de la eficiencia de extracción en la Ecuación 2.14. Para ello, se utilizaron dos métodos de conteo distintos, consecuencia de las diferencias de densidad superficial (CS):

Método 1: aplicado a las partículas de mayor CS y tamaños entre 2 y 25 nm (partículas T1). El conteo se realizó en fotos de área equivalente a $0.704\ \mu\text{m}^2$ (magnificación 29000 x) promediando nueve mediciones. En el caso del conteo en muestras revenidas, se descontó la superficie ocupada por el carburo M_3C , ya que resultó entre el 20 y el 30% del área total de la foto.

Método 2: aplicado a partículas de menor CS y tamaños entre 25 y 800 nm (partículas T2). Consiste en el conteo de precipitados a una magnificación de 12500 X de la pantalla fluorescente del TEM.

3.3.2. Instrumentos utilizados

- INSTRON 1131 para la determinación de las propiedades mecánicas. Capacidad máxima de la celda de carga (Reacción CZ 300): 300 Kg. La celda es calibrada periódicamente contra el patrón del Laboratorio de Pruebas y Ensayos Especiales (LEPE) del Centro de Investigación Industrial (CINI). Las señales obtenidas se registran en un software (Recmeter for Windows, v 1.28), el cual utiliza un Daytronic y un multimetro TES 2730 como interfase.
- Banco metalográfico LEITZ Wetzlar MM5 (Siderca) y los microscopios Olympus PMG3 (Siderca) y Olympus BX60M (Centro Atómico Constituyentes-CAC-, Comisión Nacional de Energía Atómica-CNEA-).
- Microdurómetro Vickers LEITZ Wetzlar (CAC, CNEA) y los durómetros GNEHM OM 250 y WILSON 600 del Laboratorio Físico de Siderca (LAFI). Los patrones usados fueron los de dureza Wilson trazables al NIST.

- Microsonda electrónica Cameca CAMEBAX SX50, CAC-CNEA. Fuente termoiónica: tungsteno (W), con tensiones de aceleración hasta 50 KV. Sistema WDS: monocromadores (LiF, PET, TAP), y contadores proporcionales de metano al 10% en argón.
- Microscopio electrónico de Barrido Jeol JSM-T300, CAC-CNEA. Fuente: termoiónica de tungsteno con tensiones de aceleración hasta 30 KV.
- Microscopio electrónico de Barrido Philips PSM500, CAC-CNEA. Fuente termoiónica de tungsteno con tensiones de aceleración de hasta 50 KV. Sistema EDS: detector de silicio dopado con litio (Si(Li)), ventana de berilio que permite la detección del sodio hasta el uranio (EDAX-DX4).
- Microscopio electrónico de Barrido Philips XL-30, CINI, Campana. Fuente termoiónica de tungsteno con tensiones de aceleración de hasta 30 KV. Sistema EDS, detector de (Si(Li)) con ventana ultrafina que permite la detección de boro hasta el uranio (EDAX-DX4).
- Microscopio analítico de transmisión Philips CM 200, CAC- CNEA. Fuente termoiónica (W o LaB₆), con tensiones de aceleración de hasta 200 KV. Sistema EDS: detector de (Si(Li)) con una ventana ultrafina que permite la detección desde el boro hasta el uranio (EDAX-DX4).

3.4. *Ensayos de permeación de hidrógeno*

Se utilizó la técnica de permeación electroquímica desarrollada por Devanathan y Stachurski². La misma permitió el estudio de la interacción hidrógeno-microestructura en los materiales S92 y C57, a través de la determinación de la difusividad y de la solubilidad del hidrógeno.

3.4.1. *Descripción del equipo*

El dispositivo consistió de dos celdas (celda de generación y de detección) entre las cuales se colocó la probeta a ensayar (Figura 3.4). En la celda de generación se produjo la incorporación del hidrógeno gaseoso a 0.101 MPa (1 atm), suministrado mediante un generador electrolítico Varian 9225. En la celda de detección, se registró el flujo de hidrógeno a partir de la medición de la densidad de corriente de oxidación del mismo a protón, una vez egresado de la probeta. El registro de la corriente fue a potencial constante (200 mV con respecto al electrodo normal de hidrógeno (ENH)),

en una solución 0.1M de NaOH, mediante un potencióstato y un electrodo de referencia de mercurio-óxido mercurioso (Hg/HgO). De manera de evitar la reducción del oxígeno presente en la solución del compartimento de detección, se mantuvo un burbujeo constante de nitrógeno (99.99%) durante todo el ensayo. Además, dicho burbujeo eliminó de la solución, el hidrógeno generado en el contraelectrodo. La temperatura del ensayo se mantuvo a $30 \pm 1^\circ\text{C}$ durante el ensayo, mediante la inmersión del dispositivo en un baño termostatzado de silicona.

Todos los reactivos fueron de grado analítico y el agua triplemente destilada. Los compartimentos de la doble celda eran de vidrio Pyrex, y se ajustaban al dispositivo de Lucite donde estaba la muestra por medio de O-rings para sellar el sistema.

Se utilizó una probeta cilíndrica, de 2 a 3 mm de espesor y de 3 cm de diámetro. La misma se colocó entre dos anillos de gomas siliconadas para mantener un área expuesta al hidrógeno de 1.6 cm^2 .

El ensayo se realizó en los siguientes pasos:

1. Polarización anódica de la superficie de salida durante un día a 70°C hasta lograr la estabilización de la corriente de fondo (del orden de los $150\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$).
2. Reducción de la temperatura hasta alcanzar la estabilización de la corriente de fondo a los 30°C (10 a $20\ \text{nA}/\text{cm}^2$).
3. Introducción del hidrógeno gaseoso a presión atmosférica en el compartimento de carga y el registro de la primer curva de permeación (P_1).
4. Barrido del hidrógeno del compartimento de carga mediante la introducción de una corriente de nitrógeno gaseoso, una vez alcanzada la corriente estacionaria y registro de la curva de descarga (D_1).
5. Repetición de las condiciones 3 y 4 para la obtención de tres ciclos completos de carga y descarga de hidrógeno por probeta analizada.

3.4.2. Preparación de la probeta

La probeta se extrajo según lo indica la Figura 3.5, de manera de que el hidrógeno atravesase el material en la dirección radial. Las probetas fueron pulidas con papel abrasivo (SiC, #600) y pasta de diamante ($7\ \mu\text{m}$), para ser luego electropulidas con una solución de 10% (v/v) de ácido perclórico (HClO_4) en butilcellosolve a 5°C , de forma de eliminar cualquier vestigio de deformación superficial.

Posteriormente, fue cubierta en ambos lados con una capa de paladio depositada electrolíticamente, de unos 100 nm de espesor (Anexo 2). Esta deposición tuvo dos finalidades. Por un lado, facilitó la entrada del hidrógeno dentro del material, permitiendo el establecimiento del equilibrio termodinámico en la superficie de entrada del hidrógeno. Por otro lado, previno la formación de una película pasivante de óxido en la superficie de la probeta del compartimiento de salida del hidrógeno, la cual puede constituir una resistencia adicional para su egreso del material³.

Luego de la deposición de paladio se realizó un tratamiento de 24 hs. a 150°C, para eliminar parte del hidrógeno incorporado al material durante la deposición, tratando de lograr una condición de equilibrio.

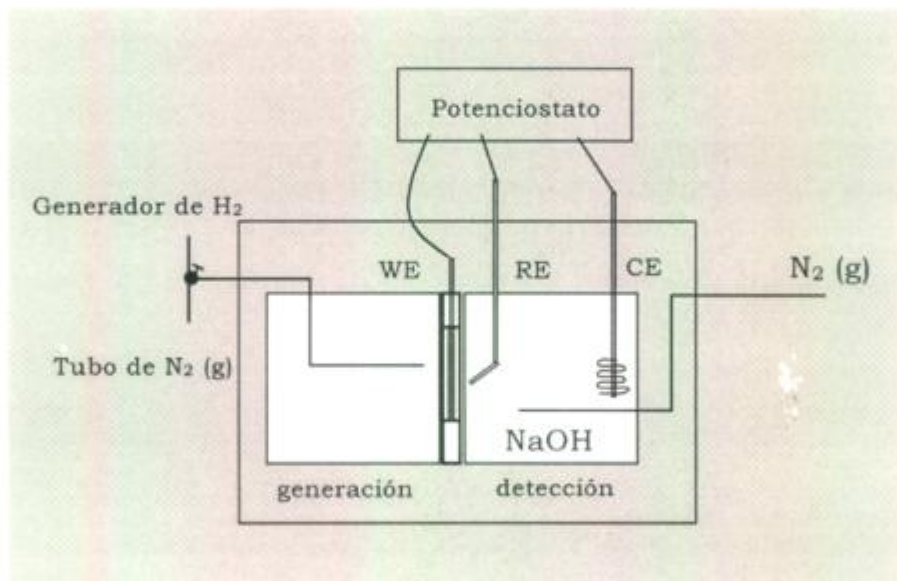


Figura 3.4 Esquema del equipo de permeación.

La muestra ensayada o electrodo de trabajo actúa como una membrana permeable al hidrógeno entre los compartimentos de generación y de detección de hidrógeno. WE: electrodo de trabajo o probeta. RE: electrodo de referencia. CE: contraelectrodo.

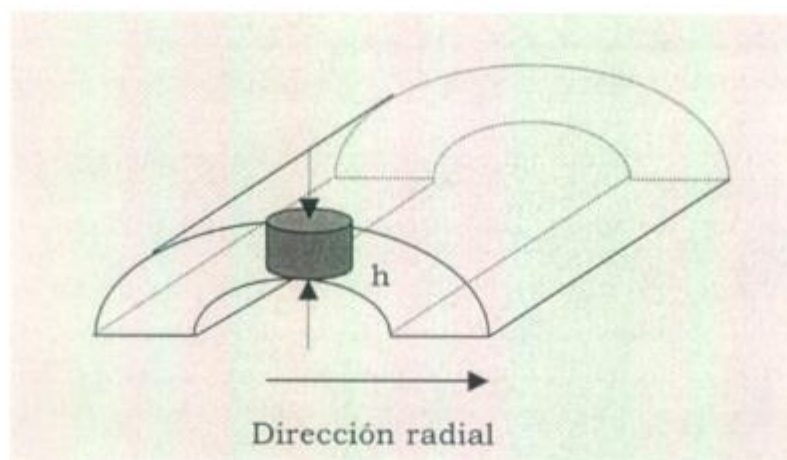


Figura 3.5 Fabricación de las probetas para los experimentos de permeación.

Las membranas utilizadas en los ensayos de permeación, de 2 a 3 mm de espesor, se construyeron a partir de cortes sucesivos del cilindro obtenido.

Referencias

- ¹ Metals Handbook, *High-Strength Low-Alloy Steel Forging*, **1**, 10^{ma} edición.
- ² M. A. V. Devanathan, Z. Stachurski, *Proc. R. Soc*, **A270**, 90 (1962).
- ³ P. Bruzzoni, R. Garavaglia, *Corros. Sci.*, **33**, 1797-1807 (1992).

4. Estudio microestructural de aceros del tipo AISI 4130

Como se vio en la Sección 2.2, los microaleantes tales como el titanio, el niobio y el aluminio, resultan de gran importancia metalúrgica debido a que controlan el tamaño de grano austenítico en los procesos de calentamiento, y la cinética de recristalización y de recuperación en los tratamientos termomecánicos.

Debido a que las propiedades finales de los aceros de baja aleación están directamente relacionadas con la microestructura final, y por lo tanto con la microestructura de alta temperatura, se realizaron varios tratamientos térmicos y termomecánicos (descritos en la Sección 3.2) para estudiar la formación y la disolución de los precipitados de alta temperatura. Los resultados obtenidos de esas experiencias se presentan en las Secciones 4.2 y 4.3, luego del análisis de los materiales de partida u originales, descrito en la Sección 4.1.

4.1. Análisis de los materiales de partida

Las durezas y las tensiones de fluencia de los materiales originales se presentan en la Tabla 4.1.

	S90	S92	NP110	NP490	NA1	C57
YS (MPa)	686.0	687.3	794.2	710.0	681.7	657.0
Dureza (RC)	22.0	22.3	25.6	23.10	22.54	22.7
Cr eq	1.18	1.18	0.92	0.59	1.21	1.34

Tabla 4.1. Características de los materiales originales.

$$C_{req} = \%Cr + \frac{52}{96} \%Mo . \text{ YS: tensión de fluencia.}$$

Los mismos presentaron inhomogeneidades microestructurales en el sentido radial del tubo, producto de la segregación de manganeso, azufre y fósforo durante la solidificación de la barra de acero. Éstas se evidenciaron como zonas oscuras al microscopio óptico al atacar con Nital (Figura 4.1 a), revelando también mayores durezas (Tabla 4.2) y mayores contenidos de manganeso que la matriz (Figura 4.1b).

Las bandas segregadas poseían entre 9 y 15 μm de ancho y su distancia media variaba entre 20 y 150 μm , resultando mayor en la zona externa del tubo.



(a)



(b)

Figura 4.1 Bandeo característico en el espesor del tubo.

(a) Micrografía óptica en donde se observa la mayor frecuencia de las bandas oscuras en el espesor interno del tubo.

(b) Relación Mn/Fe (%at.) en un perfil transversal a la zona segregada del Material S92, obtenida en la microsonda electrónica. 20KV, 20 nA, 1.5 μm tamaño del haz.

Zona segregada	.317- 325 Vickers
Matriz	281- 287 Vickers

Tabla 4.2. Medición de microdureza (HV_{100}) en el espesor del Material S92 original.

Por microscopía óptica y electrónica de barrido (Figura 4.2), se observaron las siguientes fases: martensita placa y acicular, y unos precipitados cuboidales de 1 a 10 μm , asociados principalmente a las bandas segregadas (Figura 4.3), denominados T2. Estos últimos se caracterizan en detalle en la Sección 4.2.

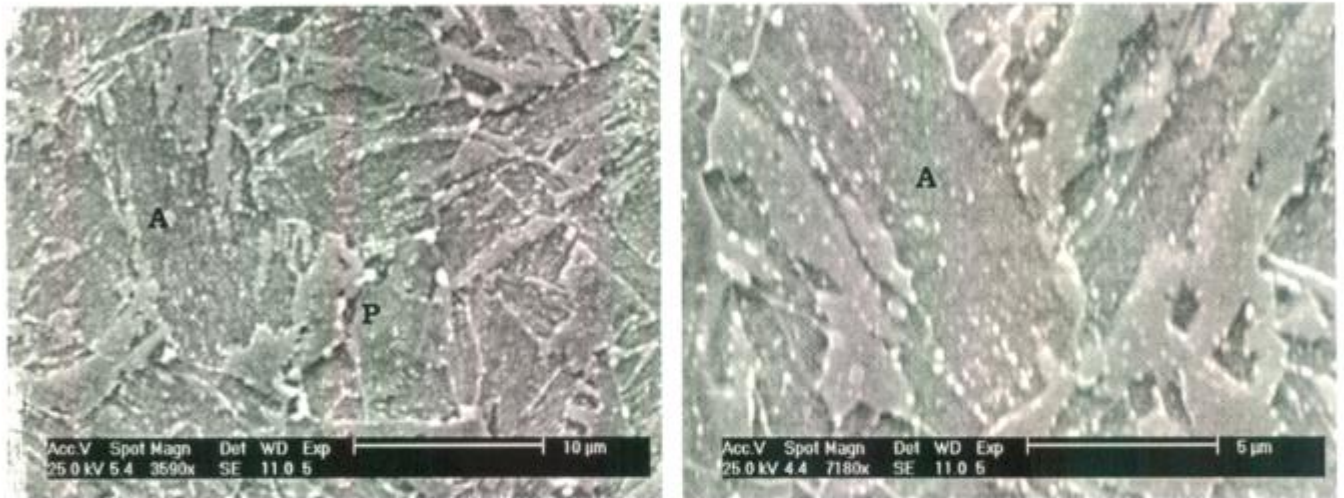


Figura 4.2 Micrografía electrónica de barrido del material S92 original.
A: fase acicular, P: fase placa.

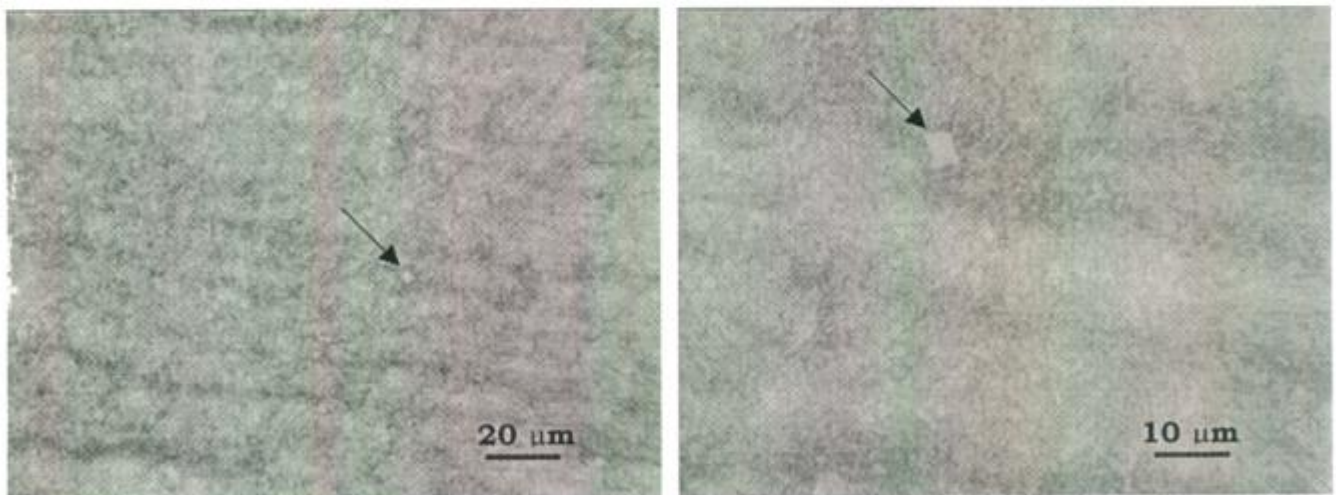


Figura 4.3 Micrografía óptica de los precipitados cuboidales en las bandas segregadas. Material S92 original.

En el análisis de las réplicas extractivas por microscopía analítica de transmisión se observaron también las dos morfologías de martensita (acicular y placa), las cuales se muestran en la Figura 4.4. La fase acicular se encontraba en mayor proporción respecto de la placa en las zonas segregadas. Se observaron además, tres morfologías de precipitados: ovalados, abastonados y esféricos (Figura 4.5), las cuales presentaron distintos tamaños, ubicaciones y composiciones químicas (Tabla 4.3).

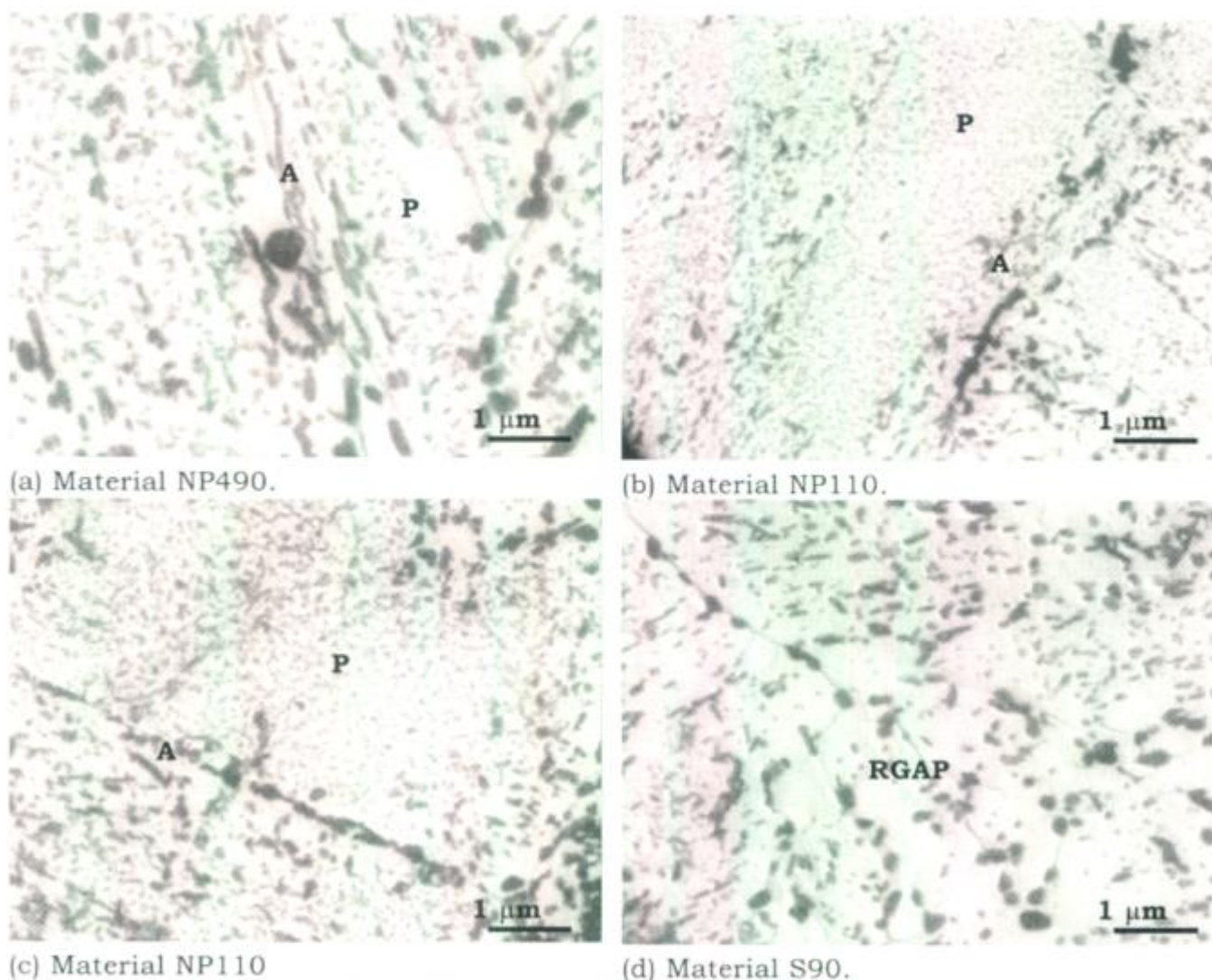
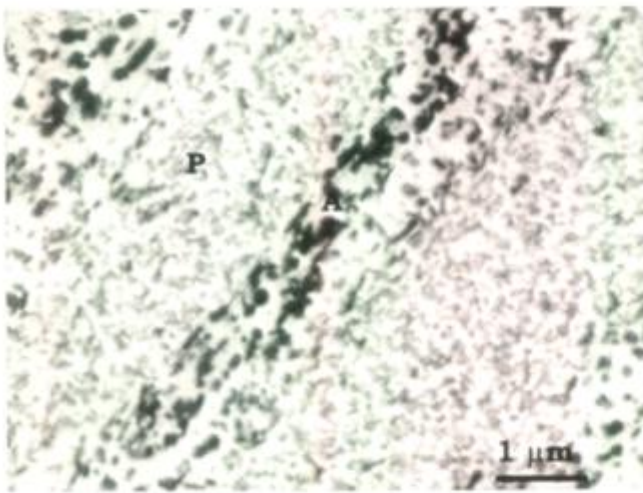
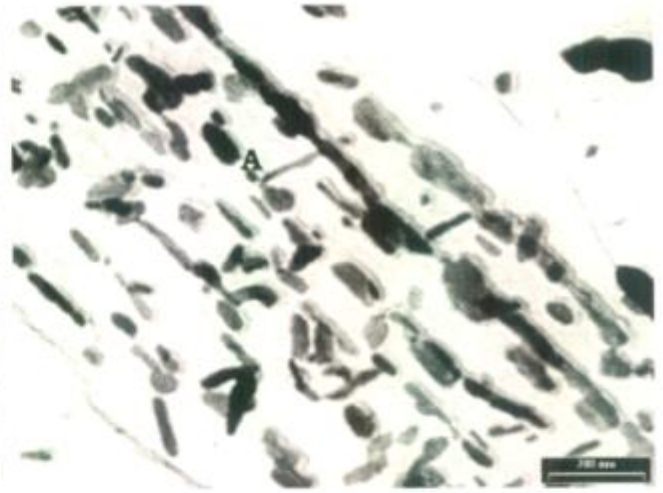


Figura 4.4 Micrografía electrónica de transmisión de la microestructura de los materiales originales. Réplica, 120 KV.

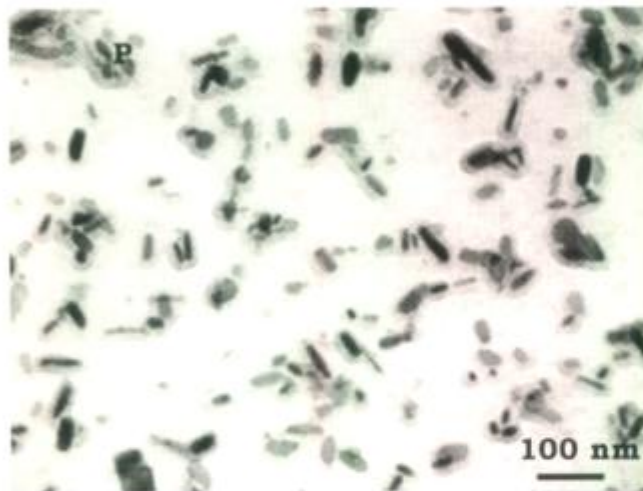
A: fase acicular, P: fase placa. RGAP: material recuperado cerca del borde de grano austenítico previo.



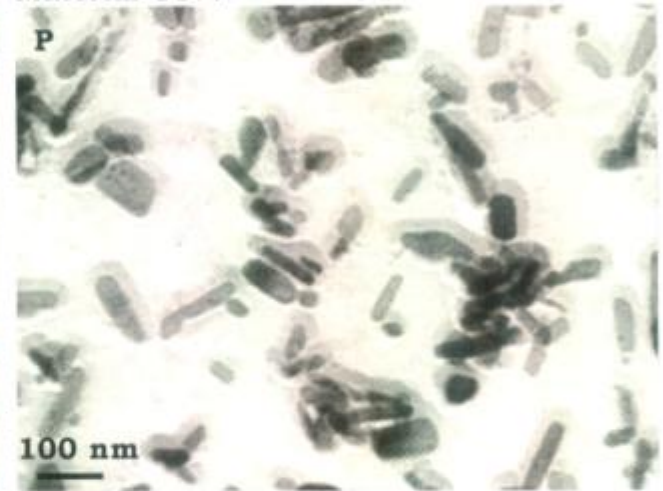
(a) Precipitados en el Material S92.



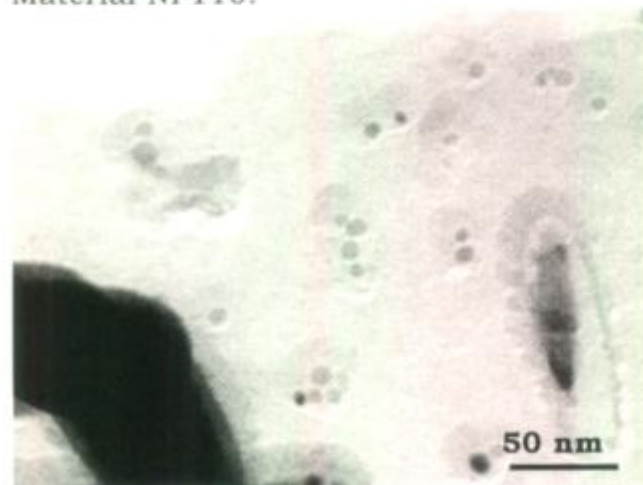
(b) Precipitados ovalados (M1).
Material C57.



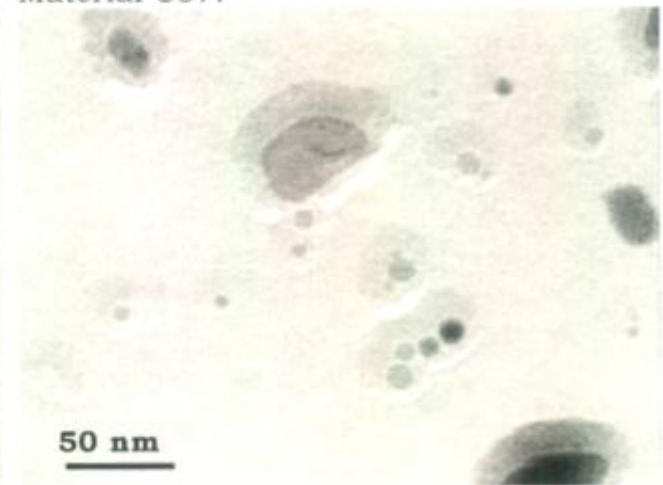
(c) Precipitados bastón (M2).
Material NP110.



(d) Precipitados bastón (M2).
Material C57.



(e) Precipitados esféricos (T1).
Material NP110.



(f) Precipitados esféricos (T1).
Material NP110.

Figura 4.5 Micrografía electrónica de transmisión de los precipitados de los materiales originales (Réplica extractiva, 120 KV).

A: fase acicular, P: fase placa.

<i>Tipo</i>	<i>Tamaño (nm)</i>	<i>Morfología</i>	<i>Ubicación</i>	<i>Composición (fracción át)</i>
M1	100-300	ovalado	Borde de paquetes, de placas y de GAP	$Cr_{5-15}MnFe_{80-90}Mo$
M2	30-70	bastón	Dentro de las placas y de las acículas	$Cr_{10-20}MnFe_{70-80}Mo$
T1	3-10	esférico	Dispersos en la matriz	$Ti_{0-30}Nb_{0-60}Mo_{0-100}$
T2 ⁽¹⁾	1000-10000	cúbico, rectangular, rómbico	Asociados a las bandas segregadas	$Ti_{70-95}Nb_{5-30}$ (con N)

Tabla 4.3. Características generales de los precipitados identificados por Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).

(1) Se incluye la identificación de los T2 para obtener una descripción global de todos los precipitados encontrados en los materiales originales, aunque no se observaron por TEM sino por Microscopía óptica y Electrónica de barrido. La composición química se determinó por WDS en la microsonda.

GAP: grano austenítico previo al revenido.

Los precipitados ovalados y bastón, denominados M1 y M2 respectivamente, se identificaron como del tipo M_3C según los resultados de Echaniz¹. Ambos tipos de precipitados resultaron ricos en hierro con un contenido de aleante (Cr, Mn, Mo) menor al 20% atómico (Figura 4.6). Los M2 resultaron levemente más ricos en cromo y molibdeno y de menor tamaño (30 a 70 nm) que los M1 (100 a 300 nm). Por otro lado, los precipitados M2 estaban principalmente dentro de las placas y las acículas, mientras que los M1 en los bordes de las mismas y en el borde del antiguo borde de grano austenítico (Figura 4.4). Los precipitados finos de 3 a 10 nm resultaron compuestos formados por titanio-niobio-molibdeno, dispersos dentro de las placas y de las acículas. Se denominaron T1.

Las características particulares de los precipitados encontrados en cada uno de los aceros originales estudiados se presentan en la Figura 4.7 y en la Tabla 4.4.

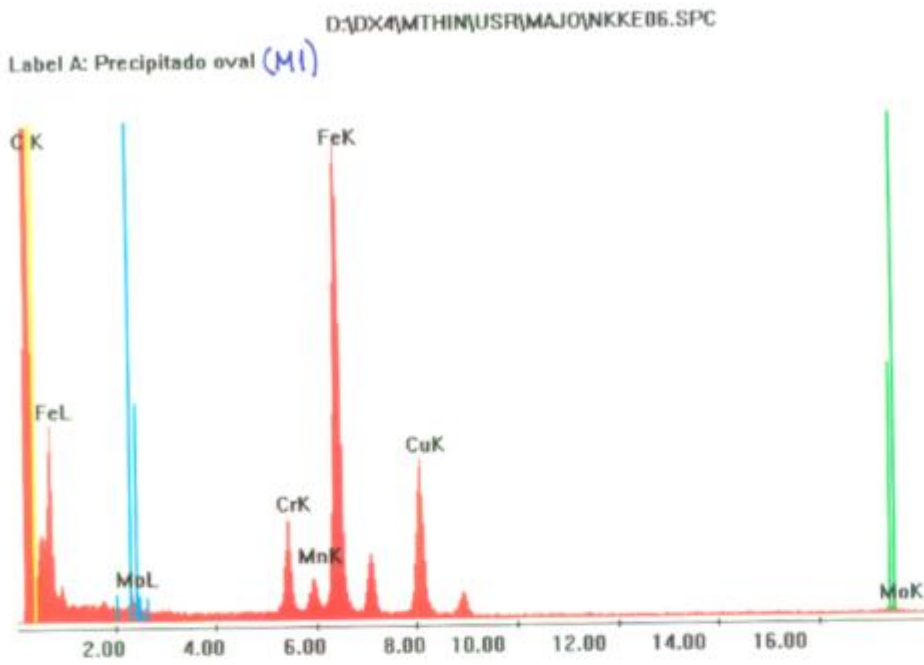
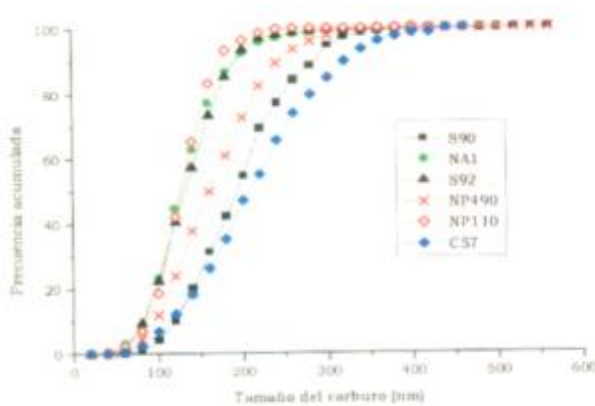
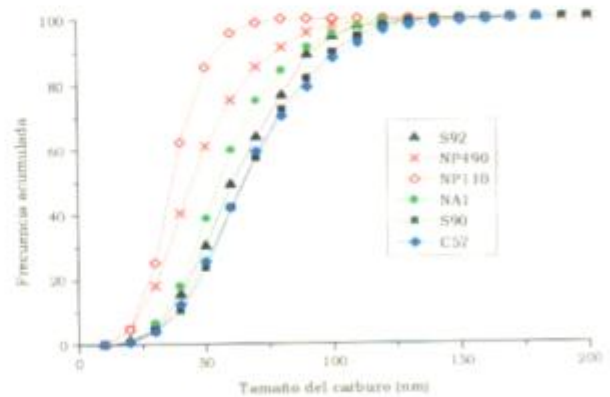


Figura 4.6 Espectro EDX de un precipitado M_3C .
(Intensidad vs. Energía de Rayos X en KeV).

Precipitado oval rico en hierro y con cantidades de cromo-manganeso-molibdeno menor al 20% atómico (M1).



(a)



(b)

Figura 4.7 Características del carburo tipo M_3C , (a) M1, (b) M2.

Material	d_0 (nm)	Composición (fracción atómica)		n
C57	7.5±3 (T1)	Ti:Nb:Mo	24:48:28	5
	214±79 (M1)	Cr:Mn:Fe:Mo	15:4:79:2	7
	69±26 (M2)	Cr:Mn:Fe:Mo	18:4:76:2	6
S92	6.7±2 (T1)	Ti:Nb:Mo	27:40:33	5
	134±45 (M1)	Cr:Mn:Fe:Mo	15:3:79:3	7
	63±23 (M2)	Cr:Mn:Fe:Mo	17:4:76:3	10
S90	6.7±2.5 (T1)	Ti:Nb:Mo	0:60:40	3
	195±63 (M1)	Cr:Mn:Fe:Mo	15:3:80:2	5
	68±24 (M2)	Cr:Mn:Fe:Mo	18:4:76:2	6
NP110	7.2±2 (T1)	Ti:Nb:Mo	0:0:100 (78%)	18
			0:30:70 (11%)	
			27:37:50 (11%)	
	128±35 (M1)	Cr:Mn:Fe:Mo	7:2:88:3	7
	38±11 (M2)	Cr:Mn:Fe:Mo	9:3:83:5	6
NP490	5.7±2.4 (T1)	Ti-Mo	~50:50	4
	165±59 (M1)	Cr:Mn:Fe:Mo	5:3:91:1	5
	48±21 (M2)	Cr:Mn:Fe:Mo	12:5:82:2	5
NA1 (*)	5.0±2.0 (MO)	Ti, Fe-Cr, Fe ₂ Mo, Mo		10
	133±48 (M1)	Cr:Mn:Fe:Mo	15:4:79:2	5
	59±21 (M2)	Cr:Mn:Fe:Mo	18:4:76:3	5

Tabla 4.4. Características de los precipitados de los materiales originales.

d_0 : tamaño del precipitado, calculado como el promedio y la desviación standard (Anexo 3). La composición química se expresa como el promedio del porcentaje atómico, analizada en n partículas.

(*) Acero sin adición de titanio y niobio. Los precipitados finos (MO) son principalmente del tipo M_3C .

A continuación se mencionan algunas de las características más relevantes encontradas:

a) El carburo tipo M_3C

Los materiales S92, S90, NA1, NP490 y NP110 presentaron mayor cantidad de M_3C bastón que el C57 como consecuencia de la mayor cantidad de fase tipo placa encontrada en esos materiales.

El tamaño (Figura 4.7) y la composición química de los precipitados M2 y M1 (Tabla 4.4) del acero sin adición de titanio y niobio (material NA1) resultaron similares a los del S92, indicando que los microaleantes mencionados no influirían en el tamaño de los mismos.

El material NP490, el cual presentaba menores contenidos nominales de cromo y molibdeno (menor contenido de cromo equivalente según lo definido en la Tabla 4.1), presentó precipitados M1 y M2 con menores contenidos de esos aleantes (Tabla 4.4).

b) Los precipitados T1

La composición química, el tamaño, la agrupación y la cantidad resultaron diferentes según el acero estudiado.

Composición química. Los precipitados T1 del material S92 presentaron mayores contenidos de titanio (27%), y los del C57 y S90 mayores contenidos de niobio (48% y 60%) respecto del resto de los materiales (Tabla 4.4). Los precipitados del material NP110 resultaron ricos en molibdeno (78 % de los mismos contenían solamente molibdeno), y los del material NP490 de titanio y molibdeno. El acero NA1 también presentó precipitados finos, principalmente ricos en Fe-Cr o Fe-Mo (Figura 4.8), por lo que fueron denominados MO. La presencia de algunas partículas con titanio en este último material, evidenció la insolubilidad de este elemento aún cuando se encuentra en cantidades nominales residuales (40 ppm).

Agrupación. Las partículas con niobio además de ser esféricas y de gran contraste, se agrupaban en clusters de más de tres precipitados y/o en líneas (S90, S92, C57, C27), mientras que las de titanio-molibdeno (NP490) en clusters de dos partículas promedio. Las partículas MO del material NA1 no mostraron una tendencia de precipitación agrupada (Figura 4.5 e y f, Figura 4.9).

Tamaño. Los precipitados de titanio-niobio-molibdeno (aceros S90, S92, C57) presentaron mayores tamaños medios (7 a 8 nm), los de titanio-molibdeno (acero NP490) tamaños intermedios (6 nm), y los de Fe-Cr y de Fe-Mo (acero NA1) los menores (5 nm) (Tabla 4.4). Por otro lado, en los aceros de alto aluminio (S92 y S90), el tamaño de los precipitados (Figura 4.10) no se modificó al cambiar la composición química de los mismos (Tabla 4.5), mientras que en los

aceros de bajo aluminio (C27 y C57), la disminución de la fracción de titanio en los precipitados aumentó su tamaño.

Cantidad. Para estudiar la distribución de los precipitados finos en función del espesor del tubo, se midió la cantidad de los precipitados T1 detectados en la réplica en tres zonas del espesor para los materiales C57 y S92. En la Tabla 4.6 se muestra el resultado de la cuantificación de los precipitados aunque su validez se discutirá en la Sección 4.2.1. El material S92, además de presentar mayor cantidad de precipitados que el C57, mostró un pronunciado gradiente de precipitación de precipitados T1 a lo largo del espesor (200% mayor en el borde interno del tubo con respecto al externo). El material C57 presentó mayores heterogeneidades locales.

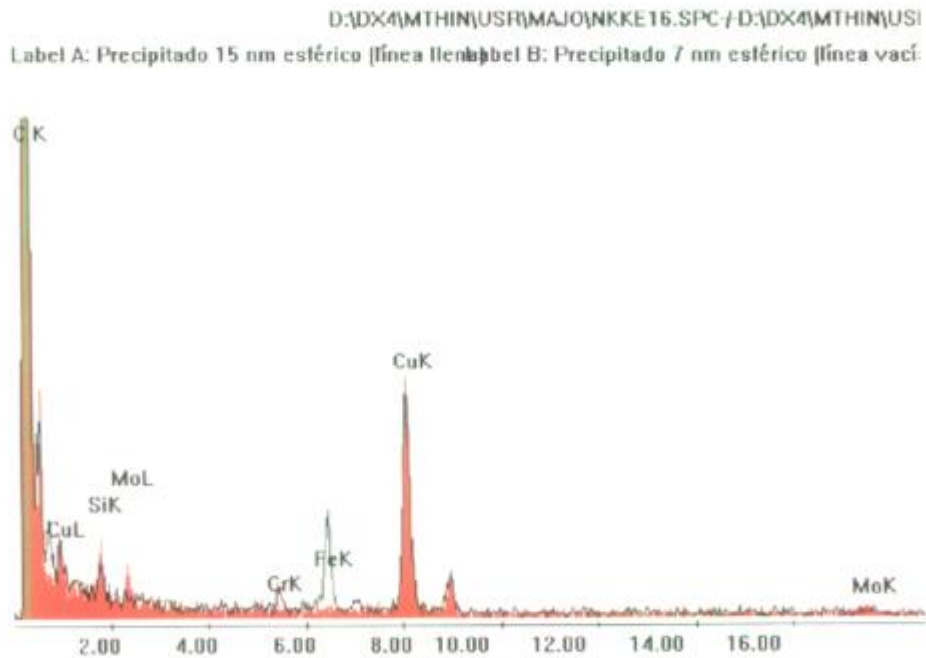
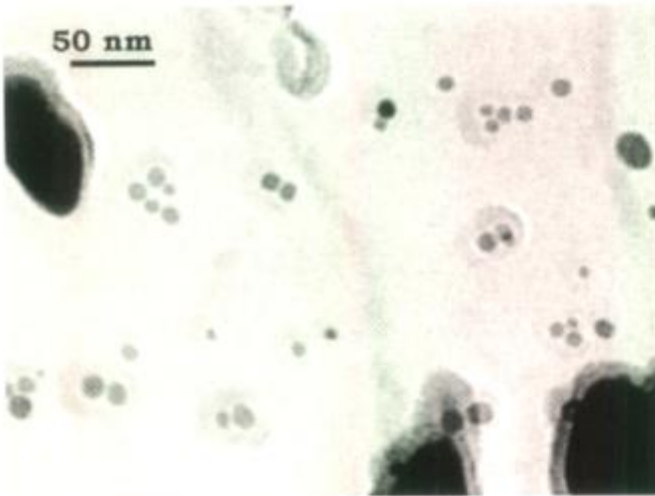
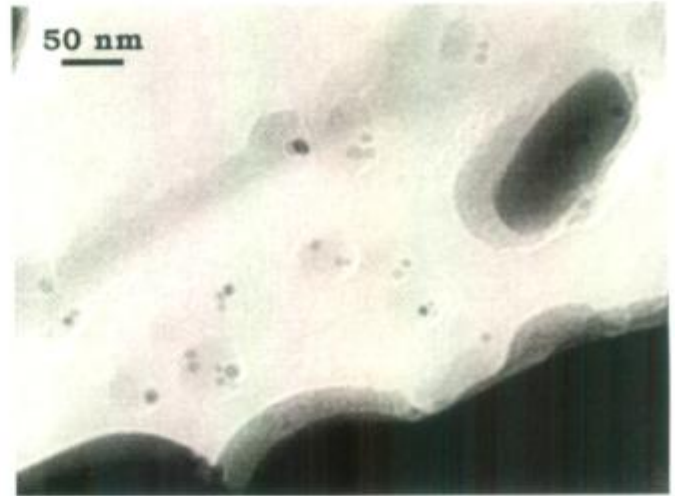


Figura 4.8 Espectros EDX de dos precipitado finos en el material NA1 (Intensidad vs. Energía de los Rayos X en KeV).

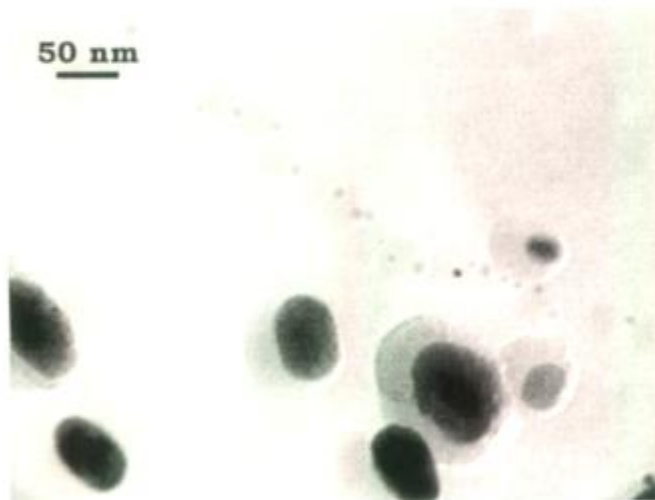
El espectro representado con picos de área roja es de un precipitado rico en molibdeno y el superpuesto con una línea negra uno de hierro-cromo.



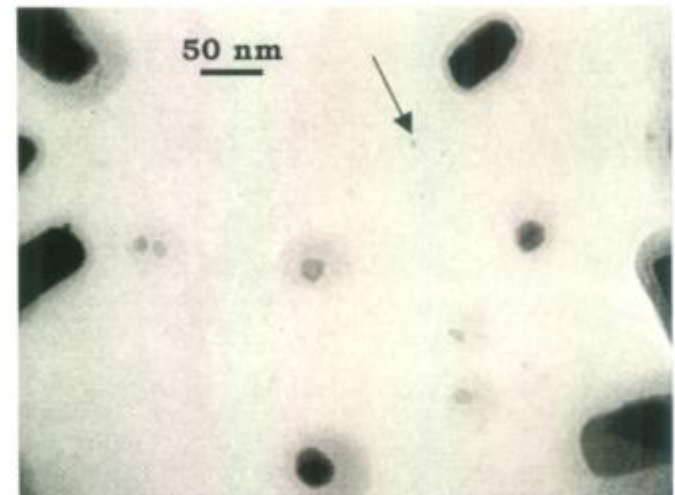
(a) Clusters en el Material C27.



(b) Clusters en el material S90.



(c) En línea en el material S90.



(d) Sin agrupación en el material NA1.

Figura 4.9 Micrografía electrónica de transmisión de los precipitados finos en los materiales originales (Réplica, 120 KV).

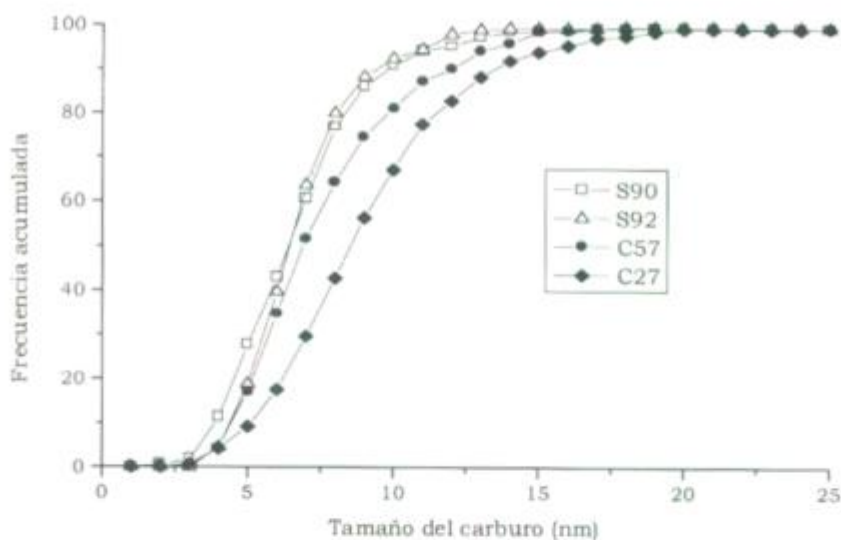


Figura 4.10 Distribución del tamaño de los precipitados T1 en los materiales originales en función de la cantidad de titanio y aluminio del acero.

Material	d_o (nm)	σ (nm)	x Ti:Nb:Mo
S90	6.7	2.5	0:60:40
S92	6.7	2.0	27:40:33
C57	8	3	24:48:28
C27	9	4	0:73:27 7:72:21

Tabla 4.5. Composición química de los precipitados T1 en los aceros originales.

Nótese que grandes modificaciones en las distribuciones de tamaños pueden producir pequeñas diferencias de tamaño medio y desviación standard (ver C57 y C27 en la Figura 4.10).

Zona del tubo	N(*)			
	S92		C57	
Zona interna	154±53, 208±43, 238±56		100±24, 75±27, 34±11, 80±32, 34±12	
Centro	107±25, 77±36, 118±36		SD	
Zona externa	90±54, 93±39, 79±32		57±27, 95±37, 80±23, 61±33, 52±25	
Promedio	129		63	

Tabla 4.6. Cantidad de los precipitados T1 (*N*) en los materiales originales en función del espesor del tubo.

(*) Los valores del número de partículas halladas a 21000X (*N*) en cada una de las zonas mencionadas, se reportan por triplicado (promedio de nueve mediciones individuales de *N*).

SD: sin dato disponible.

Las probetas denominadas borde interno, centro y externo fueron las mismas utilizadas en los experimentos de permeación.

4.2. Los precipitados con titanio-niobio-molibdeno

A raíz de las variantes de tamaño y de composición química encontradas en los precipitados T1, se encaró la caracterización de estos precipitados luego de los tratamientos de temple, principalmente en los materiales C57 y S92.

La Figura 4.11 es una micrografía de ^{una} lámina delgada de la microestructura de temple del material S92. En la misma, se observan las siguientes fases: martensita acicular y placa, austenita retenida entre los bordes de las acículas y los precipitados T1 encontrados en el material original. Estos últimos presentaban agrupaciones similares a las observadas en las micrografías de réplicas de la Sección 4.1. Además, se detectaron algunos carburos de tipo M_3C , producto del autorevenido durante el temple.

Las durezas de la microestructura de temple luego de los tratamientos de clase 1 y 2 para los materiales S92, NP110 y C57, se encontraban entre 40 y 45 RC.

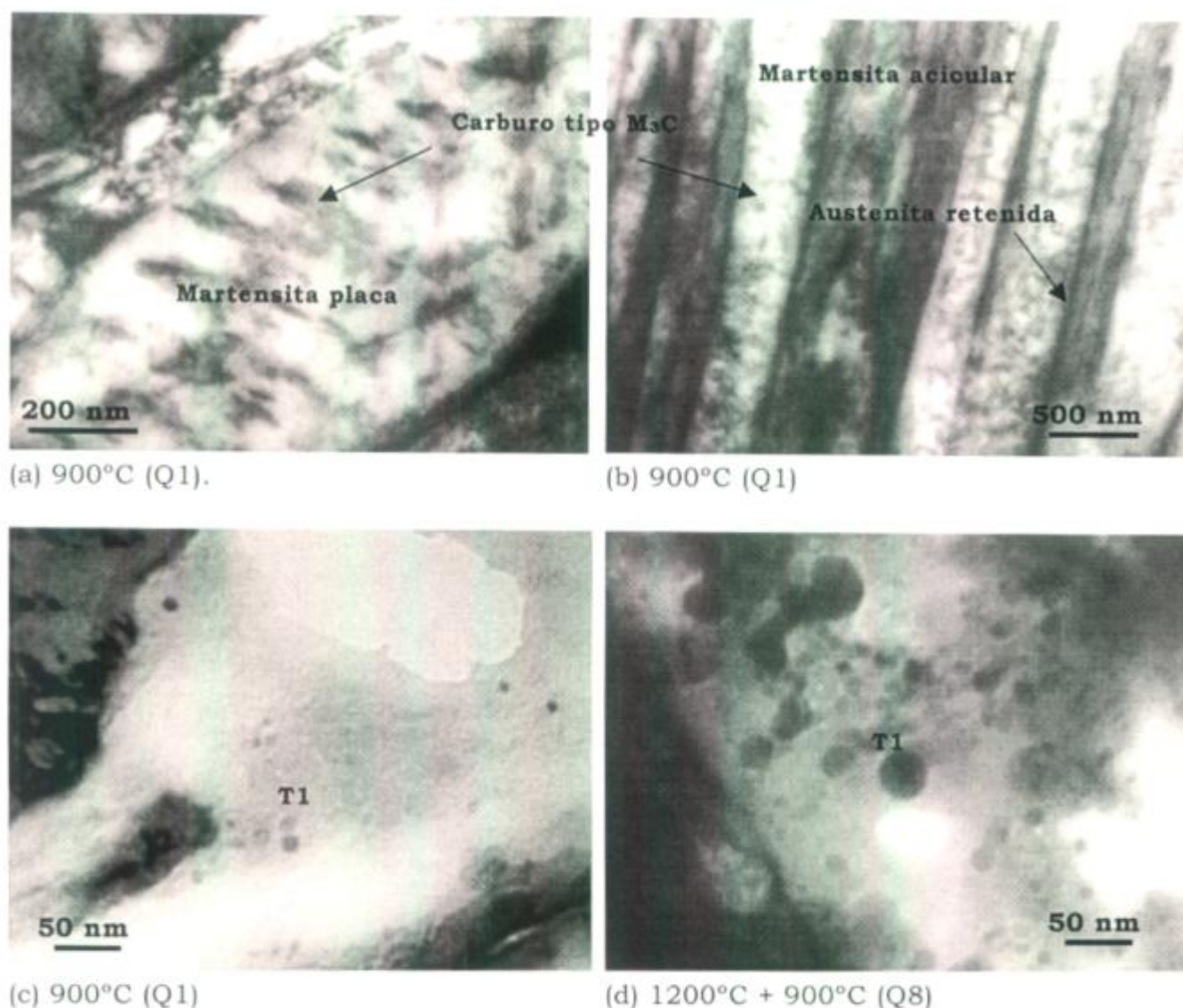


Figura 4.11 Micrografía electrónica de transmisión de la microestructura de temple (Lámina delgada, 180KV). Material S92.

- (a) Martensita placa dentro de la cual se observan los carburos del autorevenido, orientados en alguna de las direcciones $\langle 110 \rangle_\alpha$.
- (b) Paquetes de martensita acicular autorevenida. La diferencia de contraste indica distintas orientaciones cristalográficas. La fase oscura entre las acículas corresponde a la austenita retenida.
- (c) y (d) Detalle de los precipitados finos de titanio-niobio-molibdeno (MC, denominados T1) en la martensita.

Al realizar réplicas extractivas de la microestructura de temple (Figura 4.12), se observaron los precipitados T1 y una población de precipitados cuboidales T2 con tamaños menores (25 a 800 nm) que la identificada por

microscopía óptica y electrónica de barrido. Debido a que se encontraban en cantidades 1000 veces menor a los M_3C , no se detectaron en los materiales originales. Sin embargo, dada su solubilidad en la ferrita y la austenita seguramente se encontraban presentes. La baja proporción de los precipitados T2, impidió que fuesen detectados en las láminas delgadas debido a que los volúmenes analizados fueron pequeños. La detección de los mismos en la réplica, en la cual se observan grandes superficies en tiempos relativamente cortos, muestra que ambas técnicas resultaron complementarias.

Se comprobó la estructura cúbica de caras centradas (fcc) de los precipitados T2 mediante la difracción de electrones (Figura 4.13). El parámetro de red a 1200°C ($a=0.4341\text{ nm}$), resultó acorde con los datos bibliográficos de los nitruros y los carburos de titanio y niobio (TiN , TiC , NbN)^{2,3}.

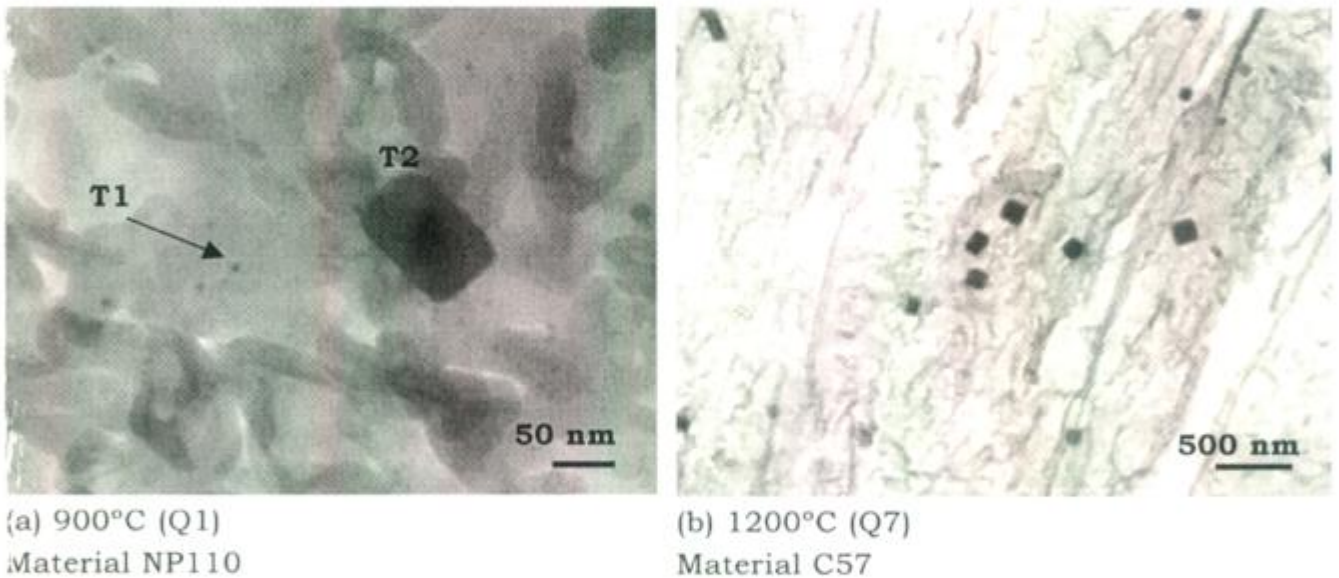


Figura 4.12 Micrografía electrónica de transmisión de la microestructura de temple. (Réplica, 120 KV).

- (a) Los precipitados T2 son de bordes angulosos (cuboides, romboedros) y se encuentran en menor proporción que los T1, de tipo redondeado.
- (b) Solamente se observan precipitados T2 luego del austenizado a 1200°C (Q5).

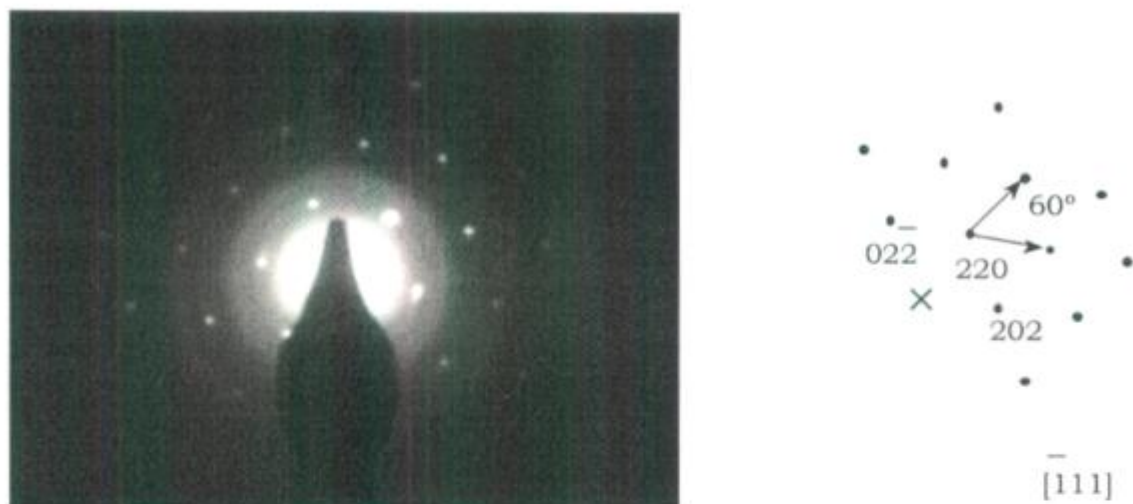


Figura 4.13 Diagrama de difracción de área selecta (SAD) de un precipitado T2.

Corte $[111]$ de la red recíproca de una estructura cúbica de caras centradas (fcc).

La composición química de los precipitados T2 resultó rica en titanio, mientras que la de los T1 mostró cantidades comparables de niobio y titanio (Figura 4.14 y Figura 4.15). Las diferencias de composición entre T1 y T2 se conservaron en todos los tratamientos de austenizado si bien se produjeron cambios en los precipitados al modificarse la temperatura como se verá en las secciones siguientes.

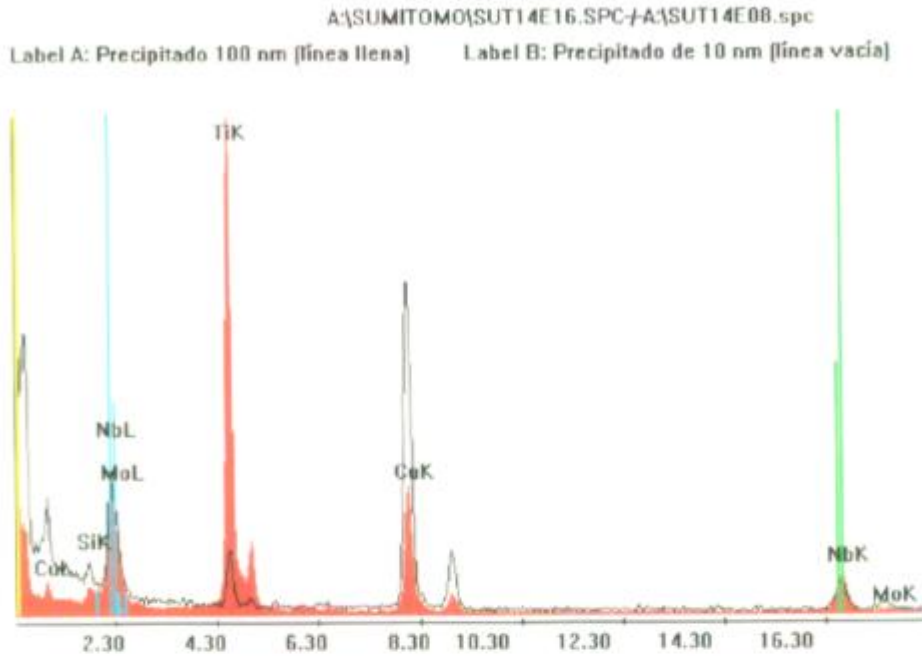


Figura 4.14 Espectro EDX de los precipitados T1 y T2 luego del tratamiento Q8.

(Intensidad vs. Energía de Rayos X en KeV, Réplica, 120 KV).

El espectro de los precipitados T2 está representado por una mayor área del pico de titanio respecto del de niobio (ricos en titanio), mientras que los T1 (espectro superpuesto representado con una línea negra) poseen áreas comparables para el titanio, el niobio y el molibdeno. Esta proporción se mantiene en todos los tratamientos clase 1 y 2.

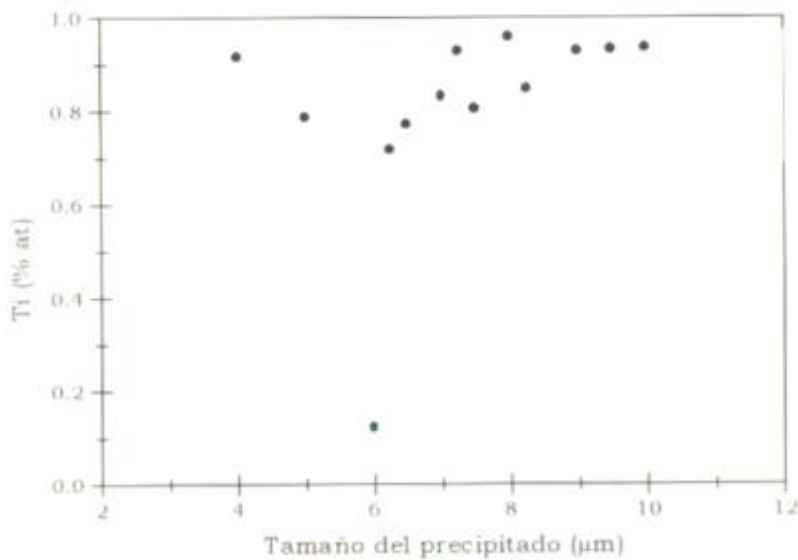


Figura 4.15 Composición de los precipitados T2 de mayor tamaño obtenida en la Microsonda electrónica.

Material S92 original, (Condiciones: 20 KV, 20 nA y 1.5 µm de tamaño de haz).

Las características generales de los precipitados encontrados en los tratamientos de clase 1 y 2, se resumen en la Tabla 4.7. En la misma se muestran rangos de tamaño y de composición química, debido a los cambios que se producen en los precipitados al modificarse la temperatura de austenizado.

El aumento de temperatura de austenizado de 900°C (Q1) a 1250°C (Q7) produjo:

- *Aumento de tamaño de los precipitados T1 (Figura 4.16) y T2 (Figura 4.17).* Este aumento de tamaño puede relacionarse con la disolución de las partículas de menor tamaño.
- *Disminución de la cantidad de los precipitados T1.* A los 1200°C y 1250°C la disolución era prácticamente total.
- *Disminución de la cantidad de molibdeno en los precipitados T1 y T2.*

Cada uno de los puntos mencionados se desarrolla en las secciones posteriores.

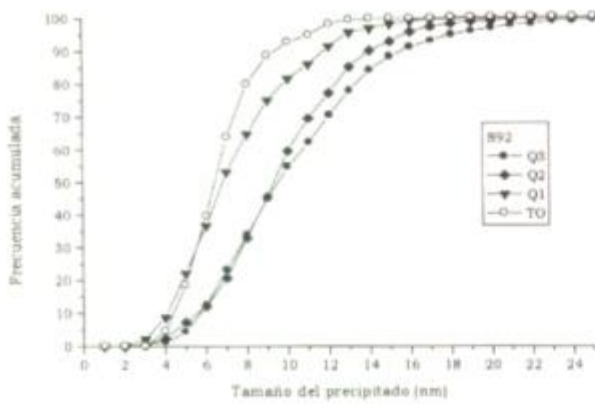
<i>Tipo</i>	<i>Rango de tamaño (nm)</i>	<i>Morfología</i>	<i>Rango de composición (fracción át)</i>	<i>CR(*)</i>
T1 ⁽¹⁾	0.5-25	redondo, elíptico	Ti _{0.40} Nb ₄₀₋₇₀ Mo ₀₋₃₀	100
T2 ⁽¹⁾	25-800	cúbico, rectangular, rómbico	Ti ₇₀₋₉₅ Nb ₅₋₃₀ Mo ₀₋₅ (con N)	≈1
T2 ⁽²⁾	1000-10000	cúbico, rectangular, rómbico	Ti ₇₀₋₉₅ Nb ₅₋₃₀ (con N)	?

Tabla 4.7. Características generales de los precipitados encontrados en los tratamientos clase 1 y 2 en los materiales S92 y C57.

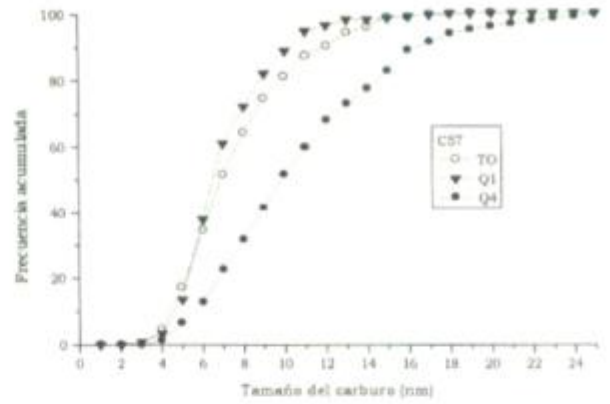
(*) CR: cantidad relativa a T1 a los 900°C.

(1) Caracterizado por AEM

(2) Se incluyen los precipitados T2 encontrados en el material S92 original, caracterizado en la microsonda electrónica-WDS



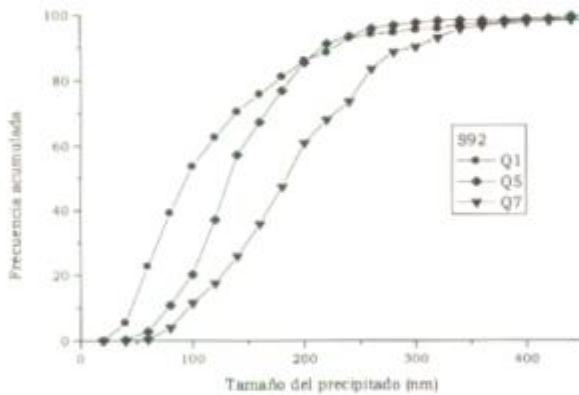
(a) Material S92



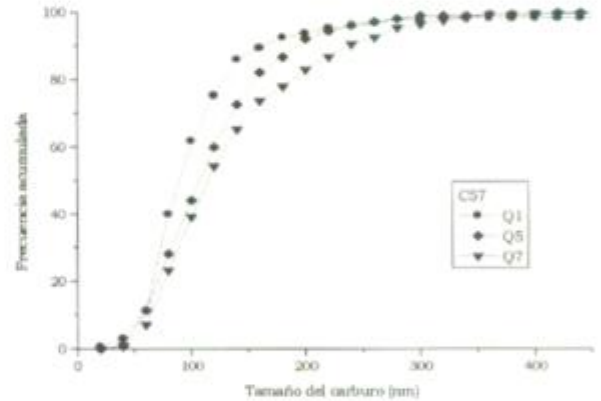
(b) Material C57

Figura 4.16 Tamaño de los precipitados T1 en los tratamientos de austenizado clase 1.

Q1: 900°C (1h) Q, Q2: 940°C (1h) Q, Q3: 980°C (1h) Q, Q4: 980°C (4h) Q. Se incluye el tamaño de los precipitados en el material de partida (TO).



(a) Material S92



(b) Material C57

Figura 4.17 Tamaño de los precipitados T2 en función de la temperatura de austenizado.

Q1: 900°C (1h) Q, Q5: 1200°C (1h) Q, Q7: 1250°C (1h) Q.

4.2.1. La fracción precipitada

Dada la influencia de los precipitados en el control del tamaño de grano austenítico, en este trabajo se intentó establecer la fracción precipitada de elementos microaleados, midiendo el número de partículas en la réplica (N) y

su efecto en la microestructura austenítica. Este hecho implicó el estudio de las variables que afectaban la detección de las partículas, y la evaluación de la relación entre N y el tamaño de grano austenítico (D).

Se identificaron dos grupos de variables que afectaban el número de partículas detectadas en la réplica:

- *Variables metodológicas*, entre las cuales la magnificación utilizada en el conteo, el espesor de la lámina de carbón y las condiciones de revelado de la microestructura resultaron las más importantes.
- *Variables microestructurales* o inherentes al material, tales como el tipo de microestructura y de precipitado, y la inhomogeneidad de la muestra.

De las variables mencionadas, las condiciones de revelado resultaron las más difíciles de evaluar, ya que grados de ataque similares no se correspondían con tiempos de revelado equivalentes. Por ejemplo, el material S92 requirió mayores tiempos de ataque en Nital que el C57 para la obtención de un mismo grado de revelado, indicando una menor sensibilidad al reactivo. Por otro lado, la gran rugosidad superficial de la martensita templada dificultó la detección de los precipitados en los pliegues que genera en la lámina de carbón (comparar Figura 4.5 d y Figura 4.12 a), impidiendo la correlación entre las cantidades observadas de las muestras templadas y las revenidas, ya que metalúrgicamente no es posible explicar una disminución de la cantidad de los precipitados en el revenido respecto del austenizado (comparar R13 con Q9 de la Figura 4.18). Como se mencionó anteriormente, la gran proporción de los carburos M_3C en la martensita revenida impidió la detección de los precipitados T2 por TEM en los materiales originales.

A pesar de estas dificultades, se observa que el valor promedio del número de partículas T1 en el material S92 resulta mayor que para el C57 en los tratamientos TO, Q1, Q4 y Q9 (Figura 4.18). Además, la diferencia de cantidades en los precipitados T1 se mantiene al modificar el espesor de la lámina de carbón y la magnificación utilizada en el conteo (Tabla 4.8). Estos resultados sugieren, que el conteo de las partículas finas podría reflejar diferencias en la fracción precipitada (f), ya que el material S92 posee una mayor *fracción atómica* de titanio+niobio (observar las composiciones nominales de los aceros). Por otro lado, la baja proporción de precipitados T2 (menor a 5 partículas/ μm^2), produjo valores medios muy dispersos con escaso peso estadístico. Los mismos se presentan en la Figura 4.19.

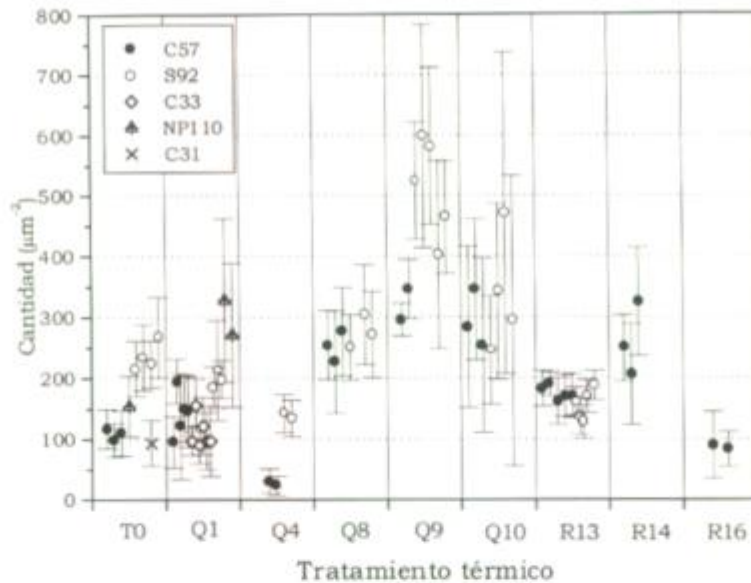


Figura 4.18 Cantidad de partículas T1 en función del tratamiento térmico. N expresa el número de partículas por micrón cuadrado por foto de $0.704 \mu\text{m}^2$, contadas en réplicas provenientes del espesor completo del tubo de acero. TO: material de partida. Q1: 900°C (1h) Q, Q4: 980°C (5h) Q. Q9: 1200°C (1h) Q + 900°C (4h) Q, R13: idem Q9 + 690°C (1h) A. R16: 1200°C (1h) Q + 650°C (1h) A.

Material	Espesor 2 29 Kx	Espesor 2 21 Kx	Espesor 1 29 Kx
S92	226 ± 34	124 ± 18	129 ± 58
C57	108 ± 9	53 ± 9	63 ± 26

Tabla 4.8. Efecto de las variables metodológicas en el número de partículas T1 (N) de los materiales originales.

El espesor de la lámina de carbón 2 es mayor al espesor 1. El tiempo de deposición del carbón fue mayor en el caso de el espesor 2 (las otras condiciones se mantuvieron similares). Adicionalmente, se comparó la tonalidad de la lámina de carbón depositada sobre un papel blanco en cada oportunidad, viéndose un mayor ennegrecimiento para el espesor correspondiente a la lámina 2.

El número de partículas reportado representa la cantidad de partículas por micrón cuadrado en una foto de área equivalente a $1.34 \mu\text{m}^2$ para la magnificación 21 Kx, y a $0.704 \mu\text{m}^2$ en el caso de la magnificación 29 Kx.

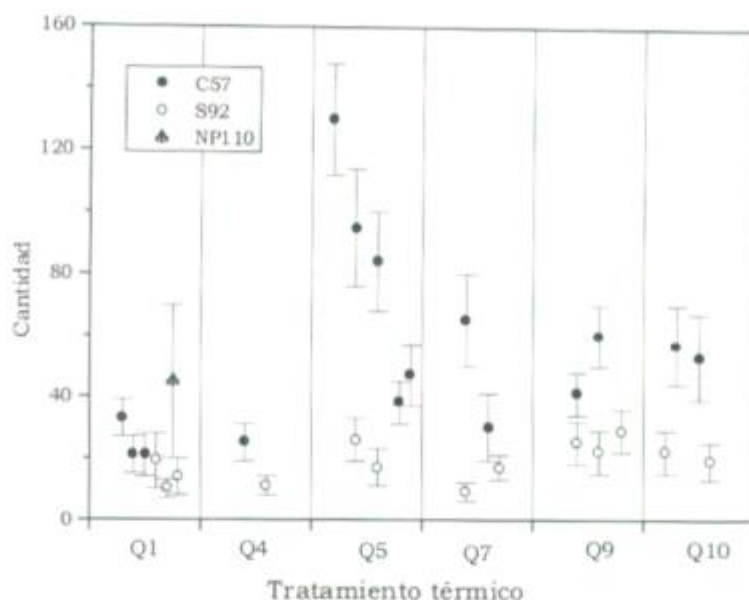


Figura 4.19 Cantidad de partículas T2 en función del tratamiento térmico.

La cantidad se expresa como el número de partículas a 12500 X por pantalla fluoroscópica del TEM, contadas en réplicas provenientes del espesor completo del tubo de acero. En todos los casos, la cantidad de partículas se mantiene menor a 5 partículas/ μm^2 .

Por su parte, el tamaño de grano austenítico (D) también mostró una dependencia con N (Figura 4.20). En las regiones 1 ($N < 10$ partículas/ μm^2) y 3 ($N > 200$ partículas/ μm^2) se observaron granos equiaxiados de un único tamaño medio. El tamaño medio de los granos en la región 1 (del orden de los 100 μm) resultó mayor debido a que sólo se detectaron precipitados T2, mientras que en la región 3, donde se detectó el mayor número de partículas T1, los tamaños medios eran del orden de 10 μm . En la región 2 se observaron dos tamaños medios de granos, coincidiendo con una disminución del número de partículas T1.

La disminución de N junto con el aumento del tamaño de grano al aumentar la temperatura de austenizado indican que los cambios en el número de partículas detectadas corresponderían con variaciones reales en la fracción precipitada. Esta correspondencia lleva implícita una proporcionalidad entre N y f , por lo que se calculó f a partir del tamaño y la cantidad de los precipitados. Los resultados se muestran en la Figura 4.21, suponiendo que la eficiencia de extracción (α) es 1. Se observa que f y N mantienen una relación *de tipo proporcional* solamente en la *región 2*, ya que en la *región 3*, N resulta independiente de f . Las grandes dispersiones observadas serían

producto de precipitaciones no uniformes, los distintos grados de revelado de la microestructura, y las variaciones en el tamaño de los precipitados al aumentar la temperatura.

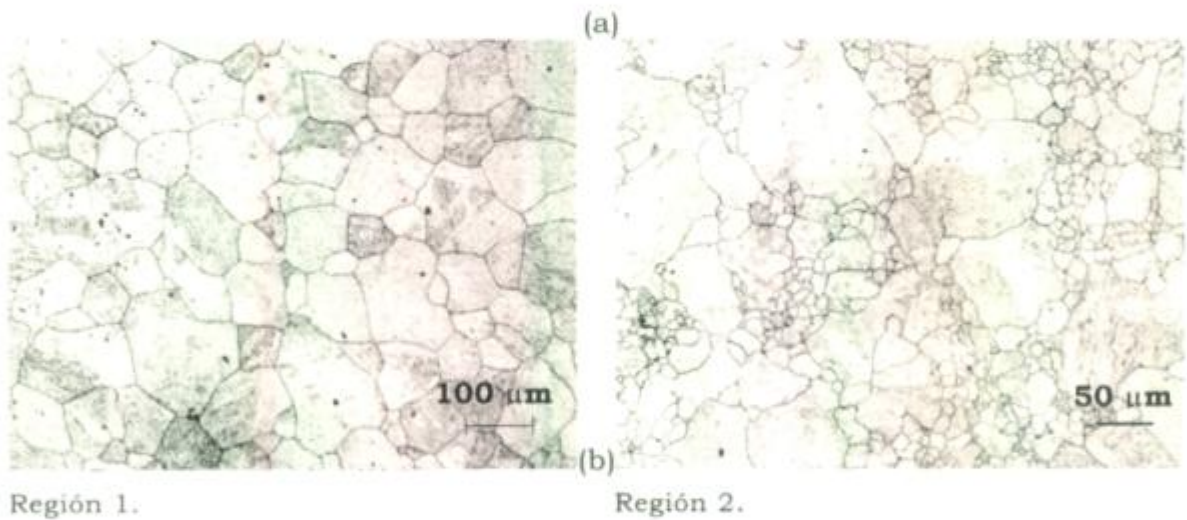
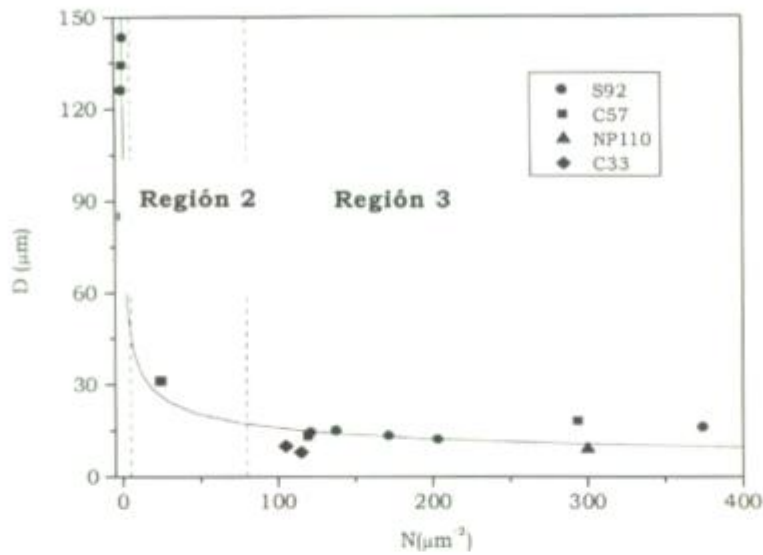


Figura 4.20 Tamaño del grano austenítico en función del número de partículas detectadas en la réplica.

- (a) Tamaño de grano austenítico (D) en función del número de partículas T1, o lo que es lo mismo, temperaturas de austenizado decrecientes en el eje de las abscisas. N se calculó promediando los valores obtenidos de las muestras templadas de los tratamientos de austenizado (Q1 a Q10). El tamaño de grano no muestra una dependencia importante con el número de partículas extraídas para cantidades mayores a $150/\mu\text{m}^2$.
- (b) Tamaño del grano austenítico. En las regiones 1 y 3 se observan granos equiaxiados de un tamaño único, mientras que en la región 2 se observan dos poblaciones de tamaño de grano.

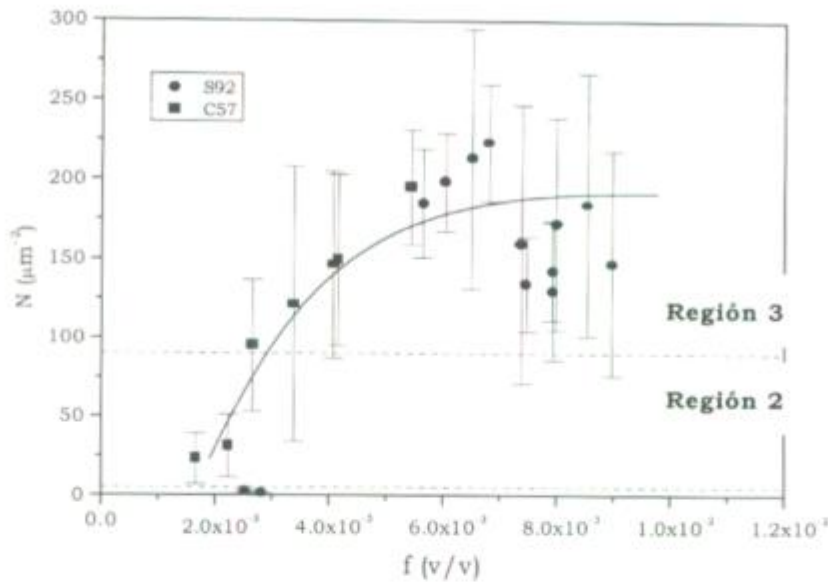


Figura 4.21 Cantidad de partículas (N) en función de la fracción precipitada (f).

N representa los datos de las muestras templadas Q1 a Q8. $f = \frac{\pi N}{6 \alpha} (x^2 + \sigma^2)^{-4}$ donde x y σ representan el promedio y la desviación standard del tamaño de los precipitados. α es la eficiencia de extracción (considerada 1 en el cálculo).

4.2.2. La composición química

a) Los precipitados T1

En la Figura 4.22 (a) se observa que al aumentar la temperatura de austenizado en los tratamientos clase 1, disminuye la fracción de molibdeno en los precipitados T1 (del 28-33% hasta el 10%). Por otro lado, los precipitados del material S92 se mantuvieron más ricos en titanio que los del C57, de acuerdo con lo observado en los materiales originales.

Luego de los tratamientos que implicaron la disolución a 1200°C y el austenizado a 900°C (clase 2 y 3), se observó un aumento de la fracción de molibdeno en los precipitados T1, hasta alcanzar valores del 30% al 50% en los materiales C57 y S92 (Figura 4.22 (b)).

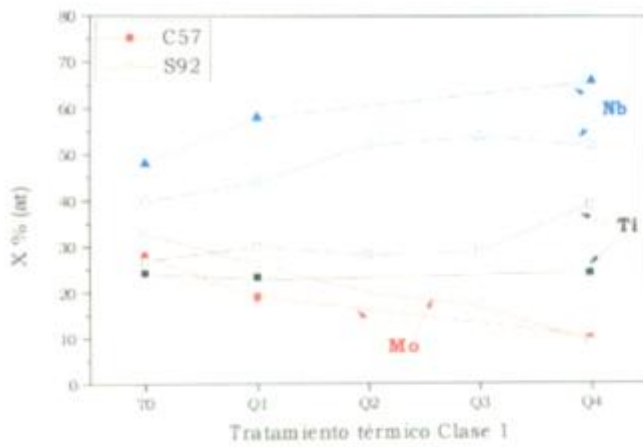
Si bien el comportamiento de la fracción de molibdeno con la temperatura fue similar en ambos materiales, la *fracción de los precipitados con titanio*, el

tamaño y cinética de precipitación de los mismos resultó distinta.

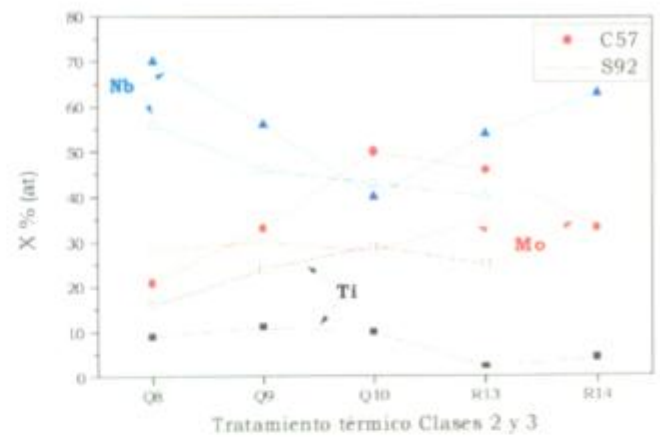
Fracción de precipitados con titanio. En la Figura 4.22 (c) se observa un aumento de la fracción de precipitados con niobio y molibdeno para el material C57 en los tratamientos clase 3 y 3 respecto de los de clase 1 (Notar que una fracción de precipitados con titanio nula no implica necesariamente la inexistencia de esa fracción, sino que no fue detectada. Este hecho es consecuencia de un muestreo estadístico pobre, producto de la escasa cantidad de partículas medida). En el material S92, la fracción de precipitados con titanio se mantuvo aproximadamente constante independientemente del tratamiento realizado.

Tamaño y cinética de disolución. Al aumentar el tiempo de austenizado a 900°C (luego de la disolución), los precipitados T1 aumentaron de tamaño en el material C57 (Q8 vs. Q9 en la Figura 4.23), sin modificar significativamente su cantidad (Figura 4.18). Sin embargo en el mismo tratamiento, los precipitados del material S92 aumentaron considerablemente en cantidad, coincidiendo además con una disminución en el tamaño medio de los mismos (Q8 vs. Q9 para el material S92 en las figuras mencionadas). Ambos efectos sugieren que la precipitación de las partículas T1 continúa luego de una hora a 900°C en el material S92.

De la misma manera, los precipitados del material C57 que poseían mayores fracciones de molibdeno y niobio que de titanio, se disolvieron más rápidamente que los del S92, como se observa en la Tabla 4.9. La reducción abrupta en el número de partículas detectadas en la réplica en el material C57 (del 80% en la cantidad de las mismas al aumentar la temperatura de 900°C a 980°C), se correspondió con un pronunciado crecimiento del grano austenítico⁵.

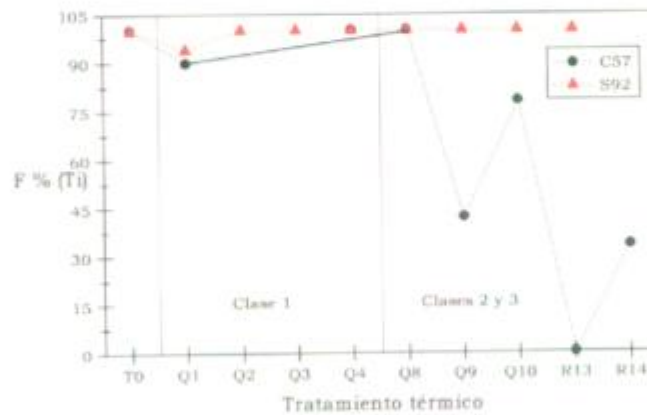


(a) Fracción de aleantes en los precipitados. Tratamientos Clase 1.



(b) Fracción de aleantes en los precipitados. Tratamientos clase 2 y 3.

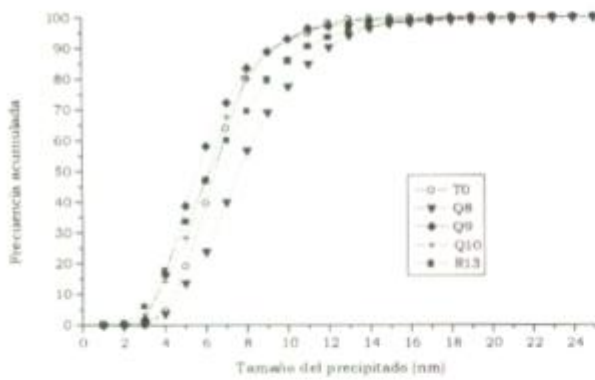
Simbolo lleno: material C57, simbolo vacio material S92.



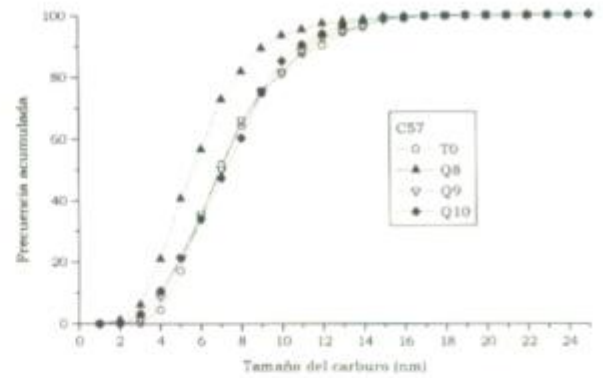
(c) Fracción de precipitados con titanio en los T1 (F).

Figura 4.22 Composición química de los precipitados T1 en función de la temperatura de austenizado.

Q1: 900°C (1h) Q, Q2: 940°C (1h) Q, Q3: 980°C (1h) Q, Q4: 980°C (4h) Q, Q8: 1200°C (1h) Q + 900°C (1h) Q, Q9: 1200°C (1h) Q + 900°C (4h) Q, Q10: R13: idem Q9 + 690°C (1h) A, R14: 1200°C (1h) A + 900°C (4h) Q + 690°C (1h) A.



(a)



(b)

Figura 4.23 Tamaño de los precipitados T1 luego de los tratamientos Clases 2 y 3.

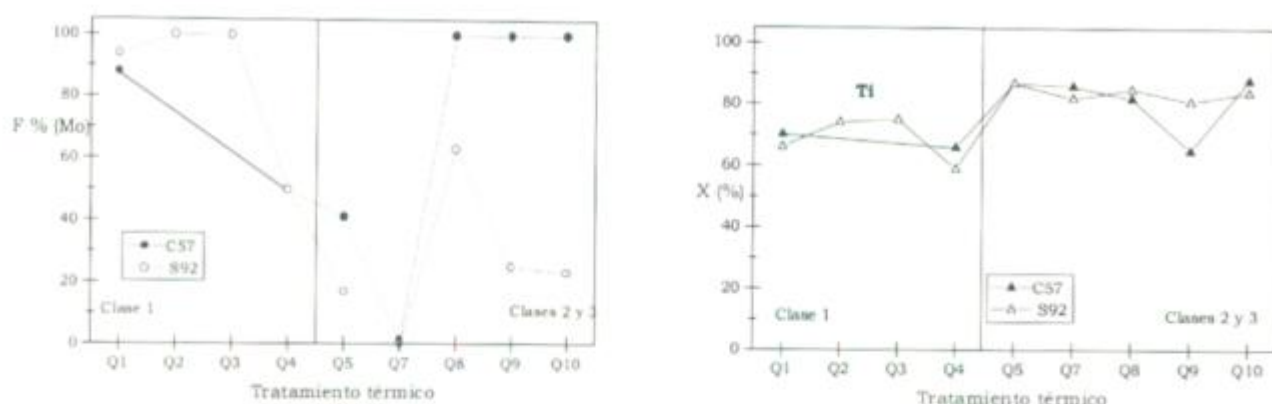
(a) Material S92. (b) Material C57.

Material	Temperatura (°C)	$N (\mu\text{m}^{-2})$
C57	900 (1h) Q	141
	980 (5h) Q	27
S92	900 (1h) Q	198
	980 (5h) Q	138

Tabla 4.9. Cantidad de partículas T1 (N) en función de la temperatura de austenizado.

b) Los precipitados T2

Al igual que para los precipitados T1, se observó una disminución de la cantidad de molibdeno precipitado al aumentar la temperatura de austenizado en los tratamientos clase 1. Esta disminución se evidenció por la disminución de la cantidad de molibdeno en los precipitados (siempre menor al 5%, Tabla A3.2 y A3.3 del Anexo 3) y por la disminución de la fracción de los precipitados con molibdeno (Figura 4.23 a). Ambos factores resultaron nulos para los austenizados a 1250°C. Por otro lado, no se observaron diferencias significativas entre las composiciones químicas de los precipitados en ambos aceros (Figura 4.24 b).



(a) Fracción de precipitados con molibdeno

(b) Fracción de titanio en los precipitados

Figura 4.24 Composición química de los precipitados T2.

Q1: 900°C (1h) Q, Q2: 940°C (1h) Q, Q3: 980°C (1h) Q, Q4: 980°C (4h) Q, Q5: 1200°C (1h) Q, Q7: 1250°C (1h) Q, Q8: 1200°C (1h) Q + 900°C (1h) Q, Q9: 1200°C (1h) Q + 900°C (4h) Q, Q10: 1250°C (1h) Q + 900°C (4 h) Q.

4.2.3. La precipitación de T1 en la ferrita

Hasta aquí solamente se presentaron casos en los que los precipitados T1 nuclean y crecen en la austenita. Sin embargo, también pueden hacerlo en la ferrita o durante el revenido de la martensita. Por ejemplo, luego del austenizado a 1200°C y el revenido a 650°C (tratamiento R16), se observaron partículas de menor y más homogéneo tamaño (menor dispersión, σ), respecto de las formadas en el rango asutenítico (tratamientos R13, R14 y T0, Figura 4.25). Además, esta disminución de tamaño en R16, sin modificar significativamente la cantidad total precipitada (comparar T0 y R16 en el material C57, Figura 4.18), produjo un importante aumento de la dureza (Tabla 4.10).

Material C57	d (nm)	σ (nm)	N (μm^{-2})	Dureza (RC)
T0	7.5	2.9	109	22.7
R16	3.1	1.2	86	37.0

Tabla 4.10. Influencia del tratamiento térmico en la dureza final obtenida y el tamaño del precipitado.

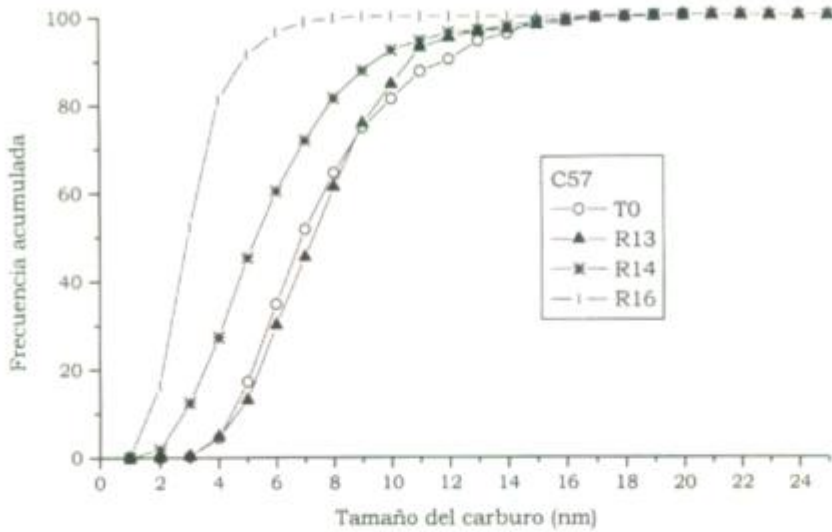


Figura 4.25 Influencia del tratamiento térmico en el tamaño de los carburos T1.

TO: material de partida (austenizado y revenido en planta). R13: 1200°C (1h) Q + 900°C (4h) Q + 690°C (1h) A, R14: 1200°C (1h) A + 900°C (4h) Q + 690°C (1h) A, R16: 1200°C (1h) Q + 650°C (1h) A.

4.2.4. *Discusión*

Los aceros al titanio-niobio-molibdeno estudiados presentaron cuatro tipos de precipitados de importancia en los tratamientos termomecánicos: los nitruros y carburos de titanio, niobio y molibdeno. La solubilidad sólida mutua del titanio, niobio, molibdeno, carbono y nitrógeno en un único carbonitruro MC de la forma $(Ti, Nb, Mo)(C, N)$, se debe a que los carburos y nitruros binarios (TiN, TiC, NbN, NbC, MoC) son de estructuras cúbicas centradas en las caras, con parámetros de red similares³.

La dependencia morfológica-composicional encontrada para los dos tipos de precipitados de titanio-niobio-molibdeno se esquematiza en la Figura 4.26. Ésta apoya la precipitación secuencial de los carburos sobre los nitruros de los compuestos binarios de acuerdo con sus solubilidades (Tabla 4.11).

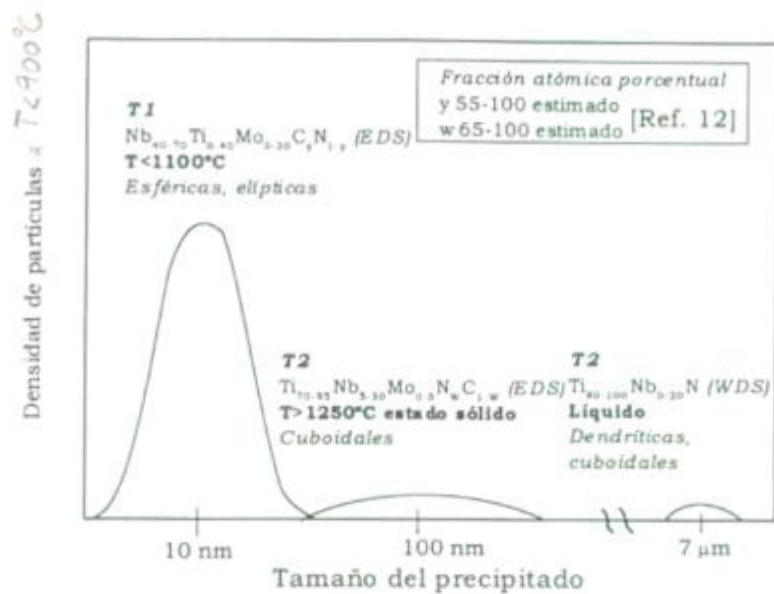


Figura 4.26 Caracterización de los precipitados en los tratamientos de austenizado.

Compuesto	A	B	Autor
NbC	-0.63	2500	De Kazinsky <i>et al.</i> (1)
NbC	4.37	9290	Johansen <i>et al.</i> (2)
NbC	3.7	9100	Smith (2)
NbC	3.04	7279	Meyer (3)
NbC	3.3	7900	Brown (3)
Nb(CN), $K = (Nb)(C+N)$	1.54	5860	Meyer (3)
Nb(CN), $K = (Nb)(C+14/12 N)$	2.26	6770	Irvine <i>et al.</i> (4)
Nb(CN), $K = (Nb)(C)^{0.83}(N)^{0.14}$	4.46	9800	Mandry, Dornelas (3)
$NbC_{0.87}$, $K = (Nb)(C)^{0.87}$	3.18	7700	Mori <i>et al.</i> (3)
$NbC_{0.87}$	3.11	7520	Nordberg, Aronsson (3)
Nb(CN), $K = (Nb)(C)^{0.24}(N)^{0.65}$	4.09	10400	Mori <i>et al.</i> (3)
NbN	4.04	10230	Smith (3)
NbN	3.70	10800	Hoogendoorn (5)
TiC	2.75	7000	Irvine <i>et al.</i> (4)
TiN	2.0	20790	Akira <i>et al.</i> (6)
TiN	6.75	19740	Gurevic (7)
TiN	0.32	8000	Matsura y Okumura (8)
TiN	3.82	15020	Chino, Wada (9)
AlN	1.95	7400	Darken (10)
AlN	1.48	7500	Pickering, Gladman (11)

Tabla 4.11. Producto de solubilidad de los carburos y nitruros de

titanio y niobio en el acero, definido como $\log[(M)^m(C)^n] = A - \frac{B}{T}$.

- (1) F. de Kazinsky, A. Axnäs, P. Pachleitner, *Jernkontorets Annaler* **147**, 408 (1963).
- (2) T. H. Johansen, N. Cristensen, B. Augland, *Trans Am. Inst. Min. Engrs* **239**, 1651 (1967).
- (3) H. Nordberg, B. Aronsson, *J. Iron Steel Inst.*, 1263 (1968).
- (4) K. Irvine, F. B. Pickering, T. Gladman, *J. Iron Steel Inst* **205**, 161 (1967).
- (5) T. H. Hoogerdoon, Micro Alloying '75, 61-75, *Bureau of Standards*, Washington, DC (1975).
- (6) Akira Adachi, Kiyoshi, Mizukawa, Kakuo Kanda, *Tetsu to Hagané* **48**, 1436 (1962).
- (7) J. G. Gurevic, *Gernaja Metallurgija* **6**, 59 (1960).
- (8) S. Matsuda, N. Okumura, *Trans. ISIJ* **18**, 198 (1988).
- (9) H. Chino, K. Wada, *Yawata Tech. Rep.* **251**, 5871 (1965).
- (10) L. S. Darken, R. P. Smith, E. W. Filer, *Trans. Metall Soc. AIME* **191**, 1147 (1951).
- (11) T. Gladman, F. B. Pickering, *J. Iron Steel Inst* **205**, 653 (1967).

Los precipitados T2, ricos en titanio y nitrógeno, se formarían como producto de las segregaciones durante la solidificación de la barra de acero^{6,7} en la colada continua o en reacciones de estado sólido a alta temperatura⁸. En el primer caso, pueden presentar morfologías dendríticas ricas en niobio o ricas en titanio^{9,10}, las cuales se transformarían a arreglos cuboidales lineales ricos en titanio con tratamientos prolongados a temperaturas mayores a 1100°C⁹. La presencia de dos tamaños medios en los precipitados T2 (de 100 nm y 7 µm respectivamente) con distinta composición química ((Ti₇₀₋₉₅Nb₅₋₃₀)Mo_{0.5}NwC_{1-w}, w: 65-100, y Ti₈₀₋₁₀₀Nb₀₋₂₀N) indicaría una formación de *nitruros de titanio* a temperaturas mayores y posteriormente de *carbonitruros de titanio*, en los cuales el niobio reemplazaría al titanio en ambos compuestos. El aumento de la fracción de niobio en los precipitados al disminuir la temperatura de austenizado (como NbN si Ti/N < estequiométrica o como NbC en el caso contrario) se produciría en la superficie de estos cuboides^{11,12,13}, aunque en este estudio no fue detectado un gradiente de composición en el interior de las partículas.

Las partículas T1 se forman a temperaturas menores a los 1100°C, por lo que su composición resulta dependiente de la cantidad de titanio y niobio sin combinar con el nitrógeno. La fracción de niobio es mayoritaria en estos precipitados (Nb₄₀₋₇₀Ti₀₋₄₀Mo₀₋₃₀ durante los austenizados), y de acuerdo con datos bibliográficos¹² pueden considerarse *carbonitruros mixtos* finos de titanio-niobio-molibdeno *ricos en carbono* del tipo M(CyN_{1-y}) con y:55-100. Por otra parte, la composición de las partículas refleja la composición nominal del acero. Por ejemplo, si se calcula la fracción de titanio sin combinar con el nitrógeno del acero, y se la compara con la fracción de

titanio encontrada en los precipitados de los materiales originales (TO) y a 900°C (Q1), se observa que ambas fracciones muestran valores semejantes (ver Tabla 4.12). Los aceros con $Ti/N > 1$ presentan mayores contenidos de titanio en los precipitados (S92, NP110, C57 y C33), mientras que en los aceros de $Ti/N > 1$ (C27 y S90), no se observaron grandes cantidades de precipitados con titanio.

Material	Ti en precipitados		Ti nominal	$\frac{Ti}{N_{rel}}$ (3)
	(1)	(2)		
	TO	Q1		
S92	0.40	0.39	0.35	1.34
NP110	0.31/0.54	0.16	0.25	1.29
C57	0.33	0.28	0.12	1.01
C33	SD	0.24	0.08	1.07
C27	0.09	SD	0.00	0.12
S90	0.00	SD	0.00	0.61

Tabla 4.12. Composición química de los precipitados en función de la composición nominal del acero.

(1) Fracción atómica de titanio ($Ti/(Ti+Nb)$) en el precipitado para el material tratado en planta (TO u original) y el austenizado a 900°C (Q1). SD: sin dato disponible.

(2) Fracción atómica de titanio nominal ($Ti'/(Ti'+Nb)$) sin combinar con el nitrógeno.

$$Ti \text{ nominal (a } 1200^{\circ}C) = \frac{\frac{\%Ti_{nom}}{47.9} - \frac{\%N_{nom}}{14}}{\left(\left(\frac{\%Ti_{nom}}{47.9} - \frac{\%N_{nom}}{14}\right) + \frac{\%Nb_{nom}}{93}\right)}$$

$$(3) \frac{Ti}{N_{rel}} = \frac{\frac{\%Ti_{nom}}{\%N_{nom}} (p/p)}{\frac{48}{14}}$$

Asimismo, se vio que precipitados T1 con menores fracciones de titanio (material C57) se disuelven más rápidamente al aumentar la temperatura de austenizado, produciendo un marcado crecimiento del grano austenítico. Este resultado concuerda con el aumento en la cinética de disolución de los carbonitruros de niobio al aumentar la fracción de molibdeno en el carbonitruro compuesto $[NbMo(CN)]$ ^{14,15}. Por otro lado, se observó que los precipitados de niobio tienden a formar clusters de más de dos partículas.

Se ha visto que otros aleantes presentes en la matriz podrían influir en el tamaño de las partículas finas. Para aceros con tenores de aluminio menores a 0.06%, el aumento de la fracción de titanio en los precipitados, disminuyó el tamaño de T1, mientras que para aceros de alto aluminio (0.06%), la disminución de la fracción de titanio no produjo cambio alguno en el tamaño. Este comportamiento se explicaría considerando que el efecto del refinador del titanio en los precipitados de niobio es más importante en los aceros de bajo aluminio, y el del aluminio en los NbC de los aceros de bajo titanio. Por un lado, se conoce que el aumento de aluminio en solución sólida aumenta la solubilidad de los carbonitruros de niobio^{16,17}, favoreciendo la precipitación a temperaturas menores en donde el crecimiento es más lento, y por otro que el aumento de titanio en el acero conduce a la formación de precipitados más finos¹⁸ sobre los cuales se depositaría el niobio^{19,20}.

Es de esperar que gran parte del aluminio en los aceros estudiados se encuentre formando clusters de soluto²¹ en la matriz, ya que no se detectaron nitruros de aluminio y la relación Al/O es entre 5 y 30 veces mayor a la estequiométrica. En la literatura se han reportado precipitados de (TiAl)N en aceros microaleados cuando la relación Ti/N es menor a la estequiométrica y con enfriamiento lento^{22,23,24}. Esto se debe a que la solubilidad del AlN es mayor que la del TiN y NbN²⁵, y la nucleación es lenta, produciéndose principalmente en las interfases o defectos^{26,27}.

El menor y más homogéneo tamaño medio de las partículas T1 nucleadas y crecidas en la ferrita respecto de la austenita sería consecuencia de la formación de una mayor cantidad de núcleos debido a la menor solubilidad de los carbonitruros compuestos en la ferrita²⁸.

Finalmente, se vio que si bien es posible establecer una vinculación entre el tamaño de grano austenítico y el número de partículas detectadas, las condiciones de extracción no permiten asignar un *valor reproducible y conocido* a la eficiencia de extracción (α) y por lo tanto, obtener un valor absoluto de la fracción precipitada. La variación de α surge de las inhomogeneidades de la muestra y la extracción de partículas en secciones no planas, dependientes de las condiciones locales de rugosidad que introducen grandes dispersiones.

Asimismo, la elección de la magnificación utilizada en el conteo resulta de vital importancia, ya que define la detección de los precipitados y por lo tanto la observación de variaciones en el número de partículas. Por ejemplo, si se supone una distribución gaussiana o log-normal de tamaños de

partículas, la magnificación revelará cambios de cantidad para las frecuencias máximas y tamaños medios, mientras que las fluctuaciones en las frecuencias mínimas pasarán inadvertidas. Esto implica que no todas las variaciones de cantidad serán detectadas, razón por la cual no se obtendrían relaciones entre la fracción precipitada (f) y el número de partículas detectadas en todo el rango de f , para una magnificación fija. El rango de proporcionalidad entre el número de partículas detectadas (N) y la fracción volumétrica debe establecerse *experimentalmente en cada caso*.

4.3. *La precipitación durante la laminación en caliente*

En la Sección 4.2.1 se ha visto que la adición de MAE al acero produce una precipitación fina que controla el tamaño de grano durante los tratamientos de austenizados, refinando la estructura final obtenida, una vez que se ha alcanzado la fracción efectiva para la inhibición del crecimiento. En esta sección, se describe la influencia de la precipitación en la microestructura durante el proceso de laminación en caliente del tubo, simulada a partir de siete ensayos de compresión múltiple.

La microestructura austenítica anterior a la deformación, se caracterizó luego del temple seguido del tratamiento de solubilización de 10 min. a 1235°C (Q6). En la estructura martensítica producto de la transformación de la austenita durante el temple, se encontraron precipitados cúbicos ricos en titanio (Figura 4.27), cuyo tamaño medio fue menor que en el caso de tratamiento isotérmico a 1250°C durante una hora, debido a que el proceso de coalescencia (Ostwald ripening)²⁹ del nitruro de titanio es lento³⁰. La composición media de los precipitados T2 fue: Ti:Nb:Mo 84:13:0 (99%), 80:18:2 (1%).

Se revelaron además granos austeníticos previos equiaxiados de aprox. 150 μm de tamaño medio, resultando levemente mayor para el material C57 que el S92.

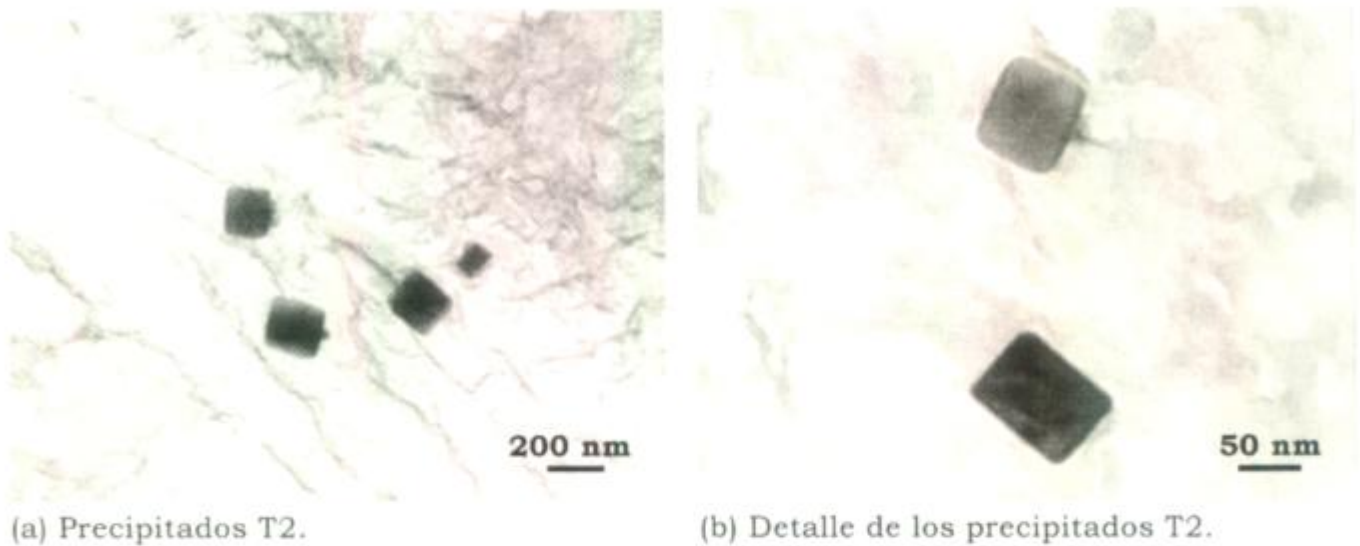


Figura 4.27 Micrografía electrónica de transmisión de los precipitados encontrados luego del tratamiento de solubilización a 1235°C (Q6). (Réplica, 120 KV).

En la Figura 4.28 se muestran algunas de las curvas de tensión-deformación obtenidas (ensayos 4, 5 y 6 del material C57). En todos los casos se observa un aumento de la tensión al disminuir la temperatura de ensayo ($T_4 > T_5 > T_6$) para una secuencia de deformación, y al aumentar el número de etapas de deformación para una dada temperatura de ensayo.

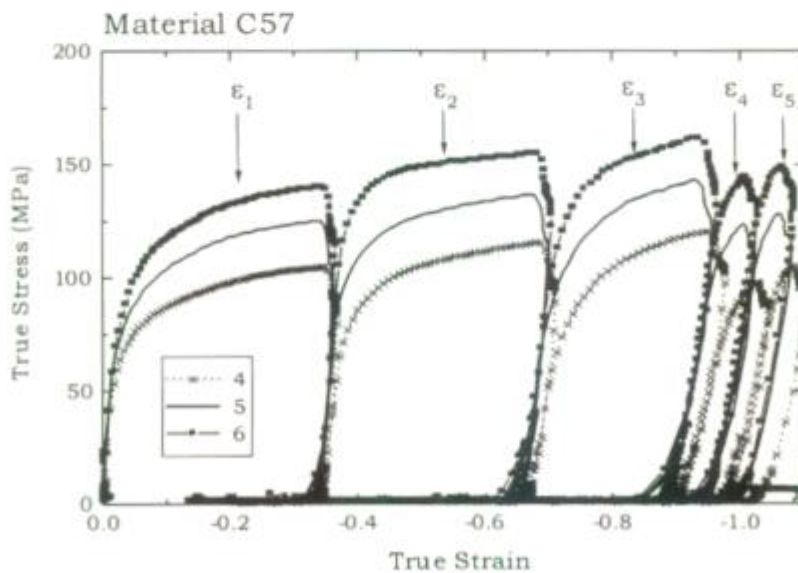


Figura 4.28 Tensión vs. deformación en los ensayos 4, 5 y 6 en el Material C57.

Luego de la deformación se detectó precipitación fina (T1) en los ensayos 6 y 7, observándose en todos los ensayos los precipitados T2 detectados luego del austenizado a 1235°C.

Las partículas T1 encontradas no se distribuían uniformemente sino en agrupaciones lineales o clusters. Además presentaron dos características: de alto contraste, denominadas T12 (Figura 4.29) y de bajo contraste (T11, no mostradas). Las partículas de menor contraste eran de tipo esférico, con menores espesores y diámetros, mientras que las de mayor contraste presentaban morfologías de bordes más angulosos (Figura 4.29). El menor contraste de las partículas T11, consecuencia de sus menores espesores produjo velocidades de conteo de los rayos X inaceptables, impidiendo la determinación de su composición química.

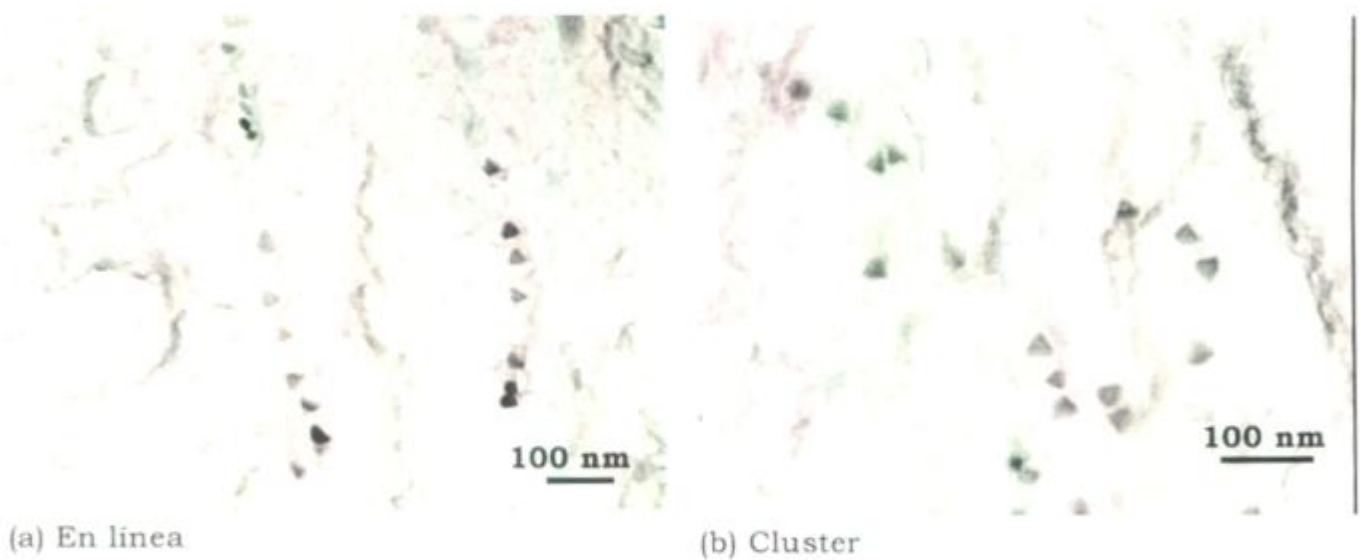


Figura 4.29 Micrografía electrónica de transmisión de los precipitados T12 en los ensayos de compresión (Réplica 120 KV). Material C57, ensayo 7.

Las composiciones químicas y los tamaños de los precipitados encontrados luego de los tratamientos termomecánicos se muestran en la Tabla 4.13 y en la Figura 4.30.

<i>Ensayo</i>	<i>d (nm)</i>	<i>Tipo</i>	<i>x Ti:Nb:Mo (fracción atómica)</i>	<i>n</i>
1	115±53	T2	84:16:0	5
2	129±59	T2	83:17:0	5
3	111±78	T2	86:14:0	5
6	85±56	T2	78:22:0 (54%), 33:62:5 (46%)	15
	SD	T11	SD	SD
	SD	T12 (escasos)	14:74:14	2
7	93±37	T2	78:20:2 (50%), 76:24:0(30%), 49:47:4 (20%)	10
	6±4	T11	SD	SD
	16±11	T12	14:61:25 (93%), 0:68:32 (7%)	14

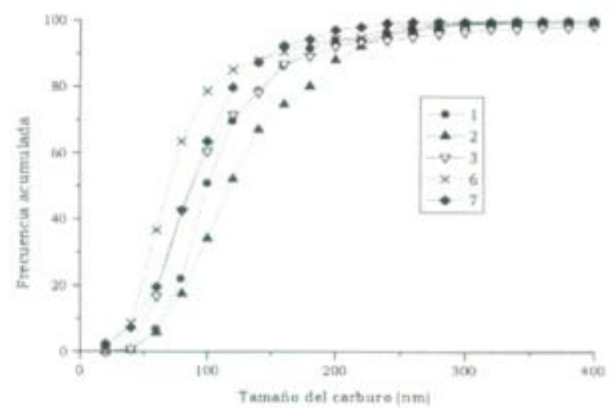
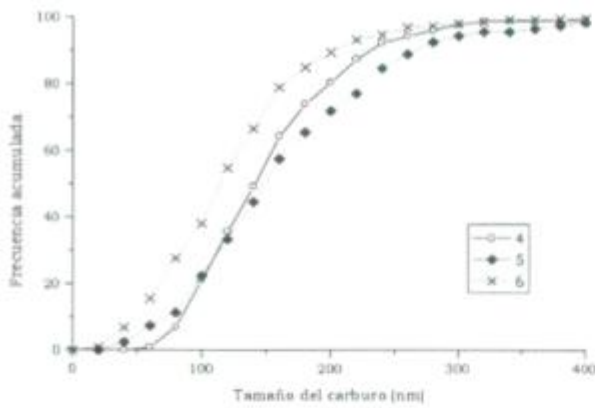
(a) Material C57

<i>Ensayo</i>	<i>d (nm)</i>	<i>Tipo</i>	<i>x Ti:Nb:Mo (fracción atómica)</i>	<i>n</i>
4	150±59	T2	66:32:2 (60%), 88:22:0 (40%)	5
5	170±70	T2	78:20:2 (73%), 85:15:0 (27%)	15
6	143±72	T2	84:15:1 (53%), 86:14:0 (47%)	17
	--	T11	--	--
	9±4, 14±10	T12	43:37:20 (87%), 69:31:0 (13%)	8
7	SD	T2	78:20:2	9
	6±4	T11	SD	SD
	11±6	T12	20:48:32 (88%), 83:17:0 (12%)	8

(b) Material S92

Tabla 4.13. Características de los precipitados de titanio en los ensayos de compresión.

SD: sin hay dato disponible, no se determinó la magnitud. Los guiones implica que no se detectaron esas partículas la condición de ensayo. *n* representa la cantidad de partículas analizadas para la determinación de la composición química.



(a) (b)
Figura 4.30 Tamaño de los precipitados T2 durante los tratamientos termomecánicos.

(a) Material S92. (b) Material C57.

En el ensayo 6, se detectaron los dos tipos de precipitados T1 (T11 y T12) en el material C57, siendo los T12 escasos y ricos en titanio (75%) (Tabla 4.13). En ese mismo ensayo en el material S92, se detectaron solamente precipitados T12. Los mismos presentaban cantidades equivalentes de titanio y niobio (43% y 37% respectivamente) y dos tamaños medios (9 y 14 nm). En el ensayo 7, se observaron las dos poblaciones de precipitados T1 en ambos materiales: 6 nm de tamaño medio para T11 y 10-15 nm para T12. La composición de los T12 en este caso resultó rica en titanio para los precipitados del material S92 (50% a 83%), y rica en niobio para los del material C57 (62 a 68%).

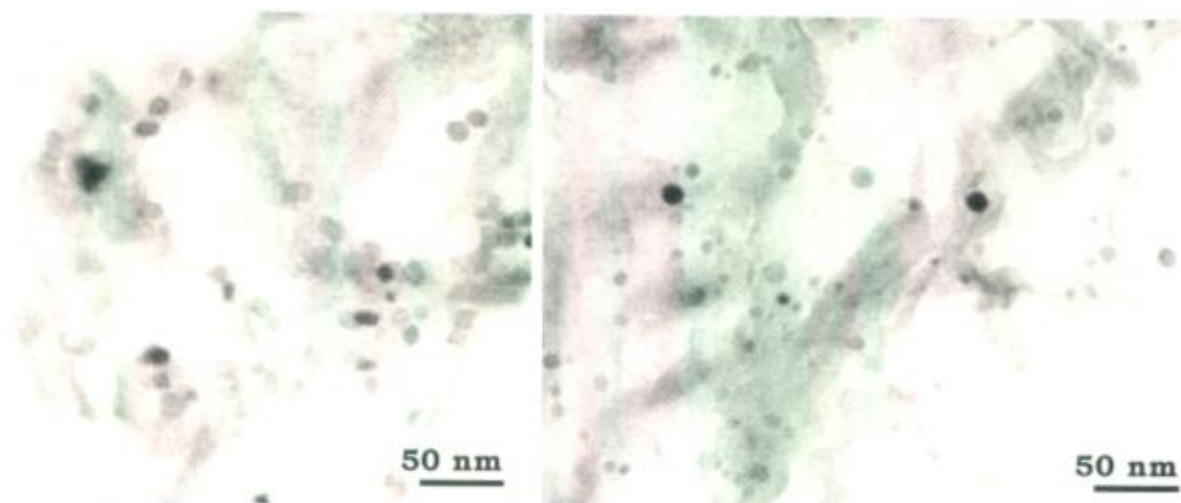
Así como se observaron gradientes de deformación en las probetas luego de los ensayos (abarrilamiento de las mismas), se observaron grandes diferencias en la densidad de precipitados, impidiendo una comparación de la cantidad de precipitados T11 y T12 que resultara *representativa*. Sin embargo, es posible afirmar que se produjo un aumento de los precipitados de menor contraste luego del austenizado de 20 min. a 880°C en ambos materiales, evidenciando una precipitación parcial durante los ensayos de compresión.

4.3.1. *Discusión*

Las agrupaciones lineales o clusters de las partículas T1 sería producto de la nucleación en estructuras de dislocaciones o de subgranos generados durante la deformación. Por un lado, la morfología de bordes más angulosos encontrados durante los ensayos de compresión respecto de los térmicos (Figura 4.31), indicaría una orientación particular entre estos precipitados y la austenita³¹, es decir, una interfase de tipo coherente o semicoherente, que puede describirse como $\{111\}_{ppt} // \{111\}_{\gamma-Fe}$; $\langle 110 \rangle_{ppt} // \langle 110 \rangle_{\gamma-Fe}$, frecuentemente reportada para los precipitados de NbC, Nb(CN)^{32,33,34}; y por otro, sus mayores tamaños una coalescencia preferencial de los precipitados nucleados en los bordes de subgrano y/o en las dislocaciones³⁵.

El aumento de la cantidad de precipitados T11 luego del austenizado de 20 min. a 880°C (ensayo 6 vs. ensayo 7) implicaría una precipitación parcial durante el tratamiento termomecánico. Además, los pequeños diámetros y espesores de estos precipitados indicarían un proceso de nucleación del Nb(C,N) lento en ausencia de deformación aún a temperaturas cercanas a los 900°C, coincidiendo con lo reportado en la bibliografía^{36,37}.

La precipitación de T11 en el material C57 se detectó en los ensayos 6 y 7, mientras que en el S92 sólo en el 7, sugiriendo que las diferencias en la composición química nominal de los aceros resultarían factores importantes en la cinética de precipitación. Por ejemplo, se conoce que el aluminio retrasaría la precipitación dinámica y estática de los carbonitruros de niobio^{16,17}. Por otro lado, se observa al igual que luego de los tratamientos térmicos precipitados más ricos en niobio para el material C57 y en titanio para el S92, reflejando los tenores de titanio y niobio nominal de esos aceros (Figura 4.32).



(a) Morfologías poligonales y (b) Morfologías redondeadas de los precipitados T1 luego del austenizado a 900°C (Q1).

Figura 4.31 Micrografía de la morfología de los precipitados durante los tratamientos térmicos y termomecánicos, (Réplica 120 KV). Material S92.

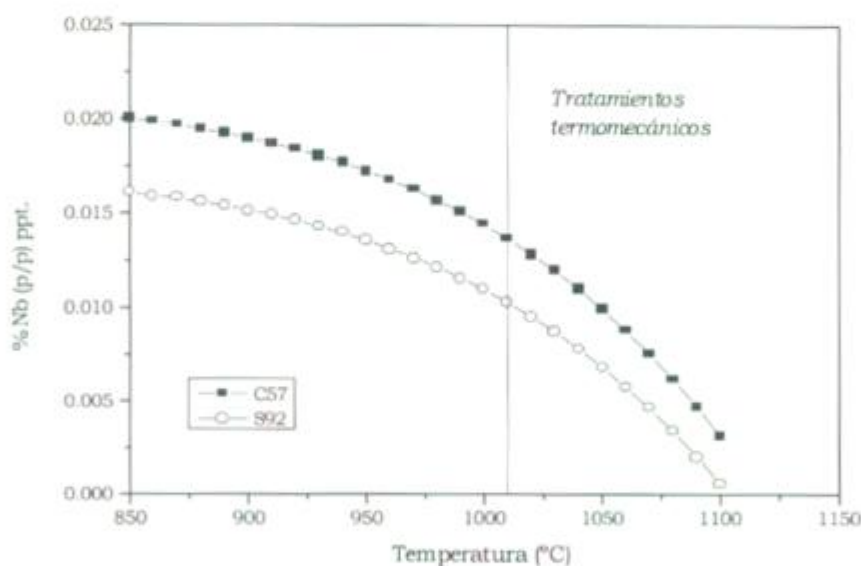


Figura 4.32 Cantidad de niobio precipitado como NbC calculada a partir de la composición de niobio nominal de los aceros

Debido a que se encontró niobio en los precipitados T2, presentes antes de la deformación, la cantidad de niobio capaz de precipitar como NbC (se consideró estequiométrico) es menor que la nominal. La cantidad de niobio soluble en la austenita se calculó considerando la precipitación total del nitrógeno y que los precipitados T2 contenían un 20% de niobio

$$[\%Nb_{\text{soluble}} (p/p)] = \left(\frac{\%Nb_{\text{nom}}}{93} - \frac{\%N_{\text{nom}}}{14} * 0.2 \right) * 93$$

son las publicadas por H. Nordberg, B. Aronsson, *J. Iron Steel Inst.*, 1263 (1968).

Para complementar las observaciones de TEM, se calculó el efecto que tendrían los precipitados encontrados en la fuerza impulsora para la recristalización en las condiciones de ensayo. Por otra parte, se analizaron las curvas de tensión-deformación para ver si revelaban cambios importantes como consecuencia de la presencia de precipitados más finos que los detectados.

En la Tabla 4.14, se muestra el valor de la presión de pinning (f_p), calculada con la Ec. 4.1, que ejercería la *fracción de equilibrio de niobio* precipitada a 1010°C sobre el borde de grano austenítico en los ensayos 1 y 6. Asimismo, se muestra el valor de la presión para la migración del borde de grano en la recristalización (f_r , Ec. 4.2). Se observa que para ambos ensayos $f_r \gg f_p$, es decir, la fracción precipitada no sería suficiente para inhibir la recristalización en las condiciones utilizadas en los ensayos. Se conoce además que grandes velocidades de deformación suprimen la precipitación dinámica de los carbonitruros de niobio^{36,38,39}, por lo que se esperarían pequeñas fracciones precipitadas en las condiciones de ensayo utilizadas.

$$f_p = 2d\gamma N_{sp} \quad [\text{Ec 4.1}].$$

$$f_r = \frac{\mu b^2}{2} \Delta\rho \quad [\text{Ec. 4.2}],$$

μ : módulo de corte de la austenita,

b : vector de Burgers de la dislocación,

$\Delta\rho$: cambio en la densidad de dislocaciones de subgranos austeníticos contiguos,

d : diámetro del precipitado,

γ : energía de interfase del borde de grano,

N_{sp} : número de partículas por área de borde de grano.

Ensayo	T(°C)	$\Delta\rho$	f_r	f_p^R	f_p^F	f_p^S
1	1140	1 10 ¹⁴	23	-	-	-
6	1070	2 10 ¹⁴	46	0.1	1	5

$[f_p]=[f_r]$: MN/m², $[\Delta\rho]$: m⁻²(*)

Tabla 4.14. Cálculo de la fuerza impulsora para la recristalización (f_r) y la fuerza de anclaje de bordes de alto ángulo (f_p) (*).

f_p^R : presión de pinning utilizando el modelo del borde de grano rígido⁴⁰, f_p^F : presión de pinning utilizando el modelo del borde flexible⁴¹, f_p^S : modelo de Hansen³⁵.

(*) El cálculo se detalla en el Anexo 4.

Utilizando las curvas de tensión-deformación se calculó con la Ecuación 4.3, el grado de ablandamiento estático (entre etapas de deformación) relativo (X). En la Figura 4.33, se observa que X se mantiene prácticamente constante ($0.7 < X < 0.85$, entre líneas punteadas,) en los ensayos 4, 5 y 6 para el material S92, mientras que en el material C57 se observa un progresivo endurecimiento al disminuir la temperatura de ensayo, *que no sería atribuible a la aparición de precipitados*.

El mayor grado de endurecimiento del material C57 respecto del S92 al disminuir la temperatura indicaría nuevamente la importancia de la composición química nominal, en particular la presencia de molibdeno, aluminio y el niobio^{16,42} en solución sólida, ya que si bien la cinética de recristalización depende del tamaño de grano austenítico inicial⁴³, no se observaron diferencias significativas en los mismos.

$$X = \frac{(\sigma_{mi} - \sigma_{ri})}{(\sigma_{mi} - \sigma_o)} \quad [\text{Ec. 4.3}],$$

X : grado de ablandamiento estático relativo,

σ_o : tensión de fluencia ($\sigma_{0.2}$) en la primera etapa de deformación,

σ_{mi} : tensión de fluencia al finalizar la etapa i -ésima de deformación,

σ_{ri} : tensión de fluencia al iniciar la etapa i -ésima+1 de deformación.

Valores de X cercanos a la unidad implican un endurecimiento despreciable, ya que las tensiones de fluencia de los etapas consecutivas son equivalentes

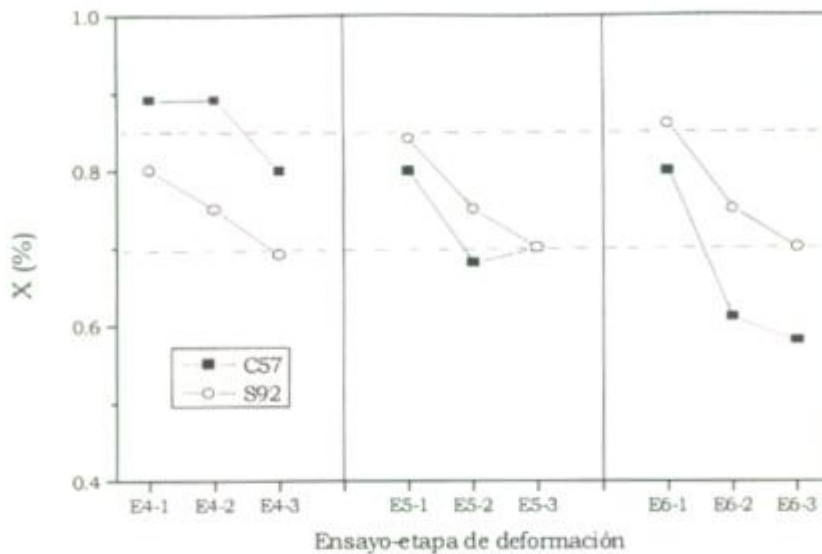


Figura 4.33 Grado de ablandamiento estático relativo (X) en función del ensayo y la etapa de deformación realizada.

Para un dado ensayo, al aumentar el número de etapas de deformación, aumenta el grado de endurecimiento (X menor). X resulta más dependiente de la temperatura para el material C57, ya que se observa un progresivo endurecimiento al disminuir la temperatura del ensayo, mientras que en el material S92 se mantiene entre 0.7 y 0.85 en los tres ensayos (líneas punteadas).

Tanto la variación de X como el resultado del cálculo de f_p y f_r sugieren que la precipitación ocurrida durante los ensayos resultaría ineficiente para afectar la recristalización y recuperación en las condiciones utilizadas (temperaturas de deformación mayores a 1000°C y velocidades de deformación promedio del orden de los 10 s^{-1}).

Referencias

- ¹ G. Echaniz, Ph. D, *The effect of microstructure in the hydrogen embrittlement resistance in High Strength Low Alloy Steels*, University of Manchester (1997).
- ² T. Gladman, *The Physical Metallurgy of Microalloyed Steels*, The Institute of Materials, The University Press, Cambridge 1997, p. 207.
- ³ H. F. Goldsmith, *Interstitial Alloy*, London Butterworth (1967).
- ⁴ M. F. Ashby, R. Ebeling, *Trans. Met. Soc. AIME*, **236**,1396 (1966).
- ⁵ G. Echaniz, C. Morales y T. Pérez, Informe CINI 1222/98.

- ⁶ W. J. Liu, J. J. Jonas, "Effect of Ti concentration on the reheated austenite grain size of Microalloyed Steels", *Proc. Int. Conf. On Physicall Metallurgy of Thermomechanical Processing of Steels and Other Metals*, Tokyo, Japan, June 6-10 (1988).
- ⁷ V. Heikkinen, R. Packwood, *Scan. J. Metal*, **6**, 170 (1977).
- ⁸ J. M. Silcock, *Metal Science J.*, 561 (December 1978).
- ⁹ D. C. Houghton, G. C. Weatherly, J. D. Embury, *Proc. Int. Symposium on the Thermomechanical Processing of Microalloyed Austenite*, A. T. DeArdo, P. J. Wray eds., TMS, AIME, Warrendale, P. A., p.267 (1981).
- ¹⁰ A. C. Kneissl, C. I. Garcia, *Proceeding of the International Conference of Processing, Microstructure and Properties of Microalloyed and Other Modern HSLA*, A. J. DeArdo ed., June, 1991, Pittsburgh (The Iron and Steel Society), p.145.
- ¹¹ D. Dunne, B. Feng y T. Chandra, *ISIJ International*, **31**, 1354(1991).
- ¹² D. C. Houghton, G. C. Weatherly, J. D. Embury, *Thermomechanical Proccesing of Microalloy Austenite, The Metallurgical Society of AIME*, 267 (1981).
- ¹³ D. C. Houghton, G. C. Weatherly, J. D. Embury, *Advances in the Physical Metallurgy and Applications of Steels*, p. 136, Book 284, *The Metals Society*, London (1982).
- ¹⁴ S. Kanazawa, A. Nakashima, K. Okamoto, K. Tanabe, S. Nakazawa, *J. Japan Inst. Metals* **31**, 171 (1962).
- ¹⁵ Y. Desalos, R. Laurent, M. Lena, W. Thomas, *Mém. Tech. Rev. Metall* **12**, 673 (1978).
- ¹⁶ G. L. Wang, M. G. Akben, *Processing, Microstructure and Properties of HSLA Steels*, A. J. DeArdo ed (The Minerals, Metals and Materials Society, 1988), p. 79
- ¹⁷ G. L. Wang, M. Eng. Thesis, McGill University, Montreal, Canada, 1985.
- ¹⁸ Heilong Zou, J. S. Kirkaldy, *Metall. Trans. A.*, **23^a**, 651 (1992).
- ¹⁹ E. Turdokan, *Transactions of the ISS*, 61-75 (Mayo 1989).
- ²⁰ C. Emenike and J. Billington, *Mat. Sci. And Tech*, **5**, 566 (1989).
- ²¹ R. H. Goodenow, *Trans. ASM*, **59**, 804 (1966).
- ²² B. Loberg, A. Nordgren, J. Strid, K. E. Easterling, *Metall. Trans. A*, **15^a**, 33 (1984).
- ²³ K. E. Honer, S. Baliktay, *Proc. 44th Int. Foundry Cong.*, Florence, Sept. 1977, Paper 11 (BISI 26033).
- ²⁴ T. Gladman, I. D. McIvor, F. B. Pickering, *Journal of the Iron and Steel Institute*, p. 380 (May 1971)
- ²⁵ F. G. Wilson, T. Gladman, *International Materials Review*, **33** (5), 221 (1988).
- ²⁶ R. H. Edwards, F. J. Barbaro, K. W. Gunn, *Met. Forum*, **5** (2), 119 (1982).
- ²⁷ F. Vodopivec, *J. Iron Steel Inst*, **211**, 664 (1973).

- ²⁸ R. W. K. Honeycombe, *Processing, Microstructure and Properties of HSLA Steels*, A. J. DeArdo ed. (The Minerals, Metals and Materials Society, 1988), p1.
- ²⁹ J. C. Ion, K. E. Easterling, M. F. Ashby, *Acta Metall.* **32**, 1949 (1982).
- ³⁰ S. Matsuda, N. Okumura, *Transactions ISIJ*, **18**, 198 (1978).
- ³¹ W. J. Liu, J. J. Jonas, *Processing, Microstructure and Properties of HSLA Steels*, ed. De Ardo, *The Minerals, Metals & Materials Society*, 1988.
- ³² A. T. Davenport, R. E. Miner, R. A. Kot, "The recrystallization of Austenite during Hot Rolling of a Cb-Bearing HSLA Steel", *Hot Deformation of Austenite*, de. J. B. Ballance, 186-203 (AIME, NY, 1977).
- ³³ J. S. T. Van Aswegen, R.W. K. Honeycombe, D. H. Warrington, *Acta Metall.*, **12**, 1-13 (1964).
- ³⁴ K. Tiitto, G. Fitzsimmons, A. J. De Ardo, *Acta Metall.*, **31**, 1159-1168 (1985).
- ³⁵ S. S Hansen, J. B. Vander Sande, Morris Cohen, *Metall. Trans. A*, **11**^a, 387 (1980) .
- ³⁶ I. W. Weiss, J. J. Jonas, *Metallurgical Transactions A*, **10**^a, 831 (1979).
- ³⁷ H. Watanabe, Y. E. Smith, R. D. Pehlke, "The Hot Deformation of Austenite", J. B. Ballance, pp. 140-168, The Metallurgical Society of AIME, New York, 1977.
- ³⁸ A. le Bon, J. Rofes-Vernis, C. Rossard, *Metal Science* **9**, 36 (1975).
- ³⁹ J. D. L'Ecuyer, G. L. Espérance, M. G. Akben, B. Bacroix, *Acta Metall.* **35**, 5, 1149-1158 (1987).
- ⁴⁰ T. Gladman, *Proceedings of the Royal Society of London*, **294**, 298 (1966).
- ⁴¹ L. J. Cuddy, *Thermomechanical Processing of Microalloyed Austenite*, A. J. DeArdo, G. A. Ratz, P. J. Wray eds, 1981, p. 129.
- ⁴² B. Bacroix, M. G. Akben, J. J. Jonas, *Thermomechanical Processing of Microalloyed Austenite* (TMS-AIME, Warrendale, PA, 1982), p. 293.
- ⁴³ P. Choquet, A. Le Bon, Ch. Perdrix, *Strength of Metals and Alloys* (ICSMA 7), vol II, 1025-1030, Pergamon 1985.



5. Evaluación de la resistencia a la fisuración por hidrógeno

Con el fin de establecer el coeficiente de difusión y la solubilidad del hidrógeno en los aceros estudiados y relacionarlos con la susceptibilidad al SSC, se realizaron los experimentos de permeación y ensayos DCB de acuerdo con la norma NACE TM0177, cuyos resultados se describen a continuación.

5.1. El hidrógeno capaz de difundir

En la Figura 5.1 se muestran las curvas obtenidas en el primer transitorio de permeación (P_1), en la Tabla 5.1 los coeficientes de difusión aparentes (D_a) y el coeficiente de permeación (Φ), y en la Tabla 5.2 la concentración de hidrógeno difusible (c_{if}^0) calculados en los ensayos P1 a P3.

Se encontró una menor difusividad para el hidrógeno en la zona interna del tubo del material S92 (mayor t/e^2), mientras que el material C57 presentó un comportamiento parejo a lo largo del espesor del tubo (Figura 5.1).

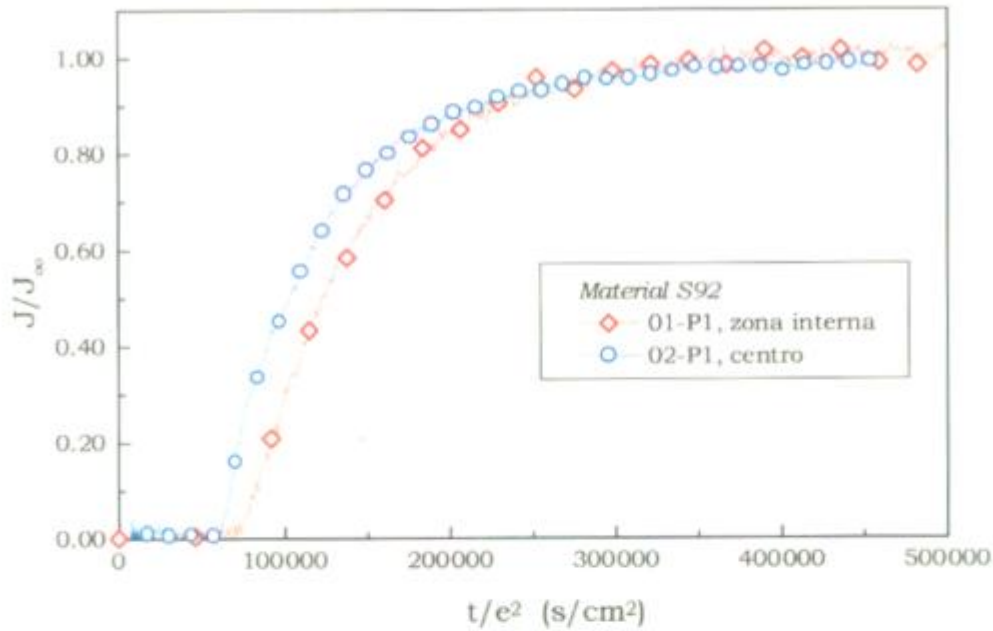
Los coeficientes de difusión aparentes D_{abth} obtenidos en los primeros transitorios (de 0X-P1) mostraron menores valores que los de las curvas posteriores (0X-P2/P3), mientras que los $D_{a0.63}$ mostraron valores semejantes en los tres transitorios (Tabla 5.1).

El material C57 mostró grandes diferencias en los valores de $D_{a0.63}$ y D_{abth} en distintas zonas del espesor del tubo (por ejemplo comparar 04-P2 con 05-P2 o 06-P2), mientras que los $D_{a0.63}$ del material S92 mostraron una menor difusividad en la zona interna (01-P1 vs. 02-P1), reflejando el comportamiento observado en la Figura 5.1. Los valores medios de $D_{a0.63}$ y D_{abth} ($1.3 \cdot 10^6 \text{ cm}^2/\text{s}$) resultaron similares para ambos materiales.

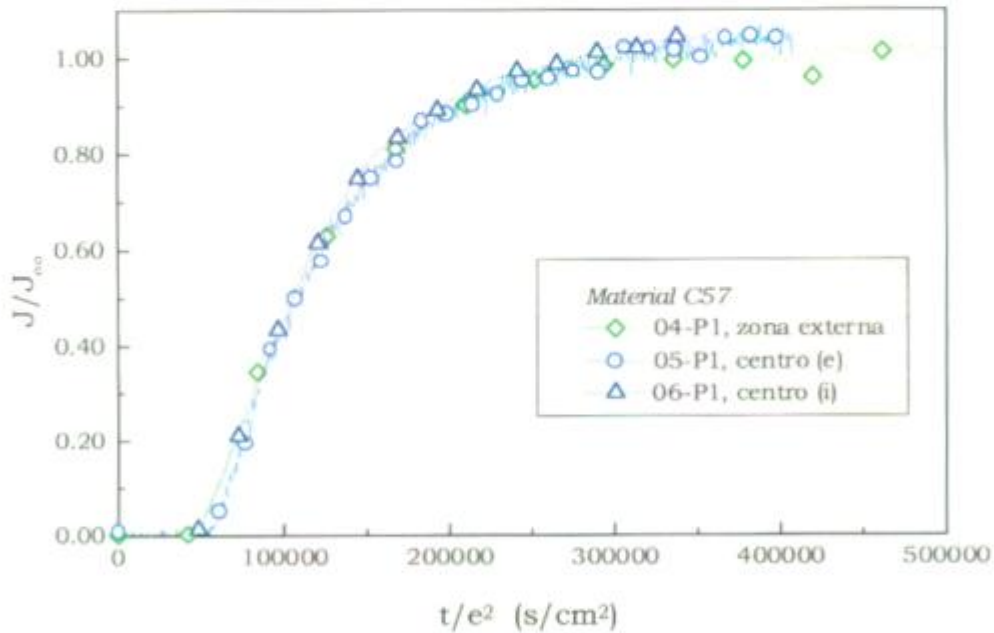
La solubilidad del hidrógeno, calculada con la Ec. 2.9, se estimó entre 0.02 y 0.03 ppm (p/p) para los materiales S92 y C57 respectivamente (Tabla 5.2). De acuerdo con las Ecuaciones 2.7 y 2.8, resulta proporcional a la relación D_L/D_a y por lo tanto de 60 a 90 veces mayor que la del hierro puro recristalizado.

El coeficiente de permeación (definido a 1 bar como $\Phi = c_H \cdot D_a$), resultó menor (entre un 30% y un 60%) respecto de Φ para el hierro puro recristalizado (Figura 5.2), coincidiendo con los resultados de Riecke¹ para las aleaciones de Fe-C-Mo y Fe-C-Mo-P.

Aunque no se observaron diferencias significativas en los c_H y D_a de los materiales S92 y C57 en las condiciones de ensayo, la resistencia a la fisuración en medio sulfhídrico, expresada según el factor fractomecánico K_{ISSC} resultó notablemente distinta en varios tratamientos térmicos (Figura 5.3). Adicionalmente en la Figura 5.3 se muestran los valores de K_{ISSC} para los restantes materiales estudiados, resultando mayores para los materiales de las series S y N que los de la serie C. Se observa además que la resistencia a la fisuración disminuye con el aumento de la tensión de fluencia del material.



(a)



(b)

Figura 5.1 Curvas de permeación de los materiales S92 (a) y C57 (b) en función de la zona del tubo a 30°C.

J : flujo de hidrógeno, J_{∞} : flujo de hidrógeno en estado estacionario (flujo máximo). e : espesor de la probeta, t : tiempo de duración del ensayo. La denominación centro (e) corresponde a la probeta consecutiva a la de la zona externa del espesor del tubo (probeta 04) y la centro (i), a la probeta consecutiva a la centro (e).

Material	Identificación		$D_a \cdot 10^6$ (cm ² /s)		$\Phi \cdot 10^{13}$ (l) (molH/scmbar ^{0.5})
			D_{abth}	$D_{a0.63}$	
S92	Z. interna	01-P1	0.95	1.16	1.96
		01-P2	1.48	1.25	1.84
		01-P3	1.51	1.32	1.86
	Centro	02-P1	1.12	1.39	1.69
		02-P2	1.57	--	1.78
		02-P3	1.39	1.39	1.70
C57	Z. externa	04-P1	1.49	1.33	1.21
		04-P2	1.96	1.24	1.21
		04-P3	--	1.07	1.21
	Centro (e)	05-P1	0.68	1.31	1.64
		05-P2	0.89	1.30	1.56
		05-P3	0.93	1.30	1.60
	Centro (i)	06-P1	1.47	1.40	1.68
		06-P2	1.80	1.35	1.68
<i>Promedio</i>					
S92			1.3±0.2	1.3±0.1	1.8±0.1
C57			1.3±0.5	1.3±0.1	1.5±0.2

Tabla 5.1 Coeficiente de difusión aparente de hidrógeno (D_a) y coeficiente de permeación (Φ) en aceros del tipo AISI 4130 a 30°C.

La identificación 0X-PY indica la zona del tubo ensayada (X: 01 a 06) y el ciclo en el ensayo de permeación (Y: P1 a P3).

La denominación centro (e) corresponde a la probeta consecutiva a la de la zona externa del espesor del tubo (probeta 04) y la centro (i), a la probeta consecutiva a la centro (e).

El error relativo de los coeficientes de difusión calculados es de ±10% para cada uno de los ensayos.

(1) El coeficiente de permeación se calculó utilizando el $D_{a0.63}$ en la Ecuación 2.9.

Material	Identificación		c_{H^0} ($\mu\text{g/g}$)		D_L/D_a	
			D_{abth}	$D_{a0.63}$	D_L/D_{abth}	$D_L/D_{a0.63}$
S92	Z. interna	01-P1	0.027	0.022	104	85
		01-P2	0.017	0.020	67	79
		01-P3	0.016	0.019	65	79
	Centro	02-P1	0.020	0.016	88	71
		02-P2	0.015	--	63	--
		02-P3	0.020	0.016	71	71
C57	Z. externa	04-P1	0.028	0.031	66	74
		04-P2	0.021	0.034	50	80
		04-P3	--	0.039	--	92
	Centro (e)	05-P1	0.062	0.032	60	75
		05-P2	0.047	0.032	63	76
		05-P3	0.045	0.032	66	76
	Centro (i)	06-P1	0.028	0.030	67	71
		06-P2	0.023	0.031	54	73
<i>Promedio</i>						
S92			0.020	0.020	76 \pm 16	77 \pm 6
C57			0.036	0.033	61 \pm 5	77 \pm 3

Tabla 5.2 Concentración de hidrógeno difusible en aceros del tipo AISI 4130 a 30°C.

La denominación centro (e) corresponde a la probeta consecutiva a la de la zona externa del espesor del tubo (probeta 04) y la centro (i), a la probeta consecutiva a la centro (e).

D_L es coeficiente de difusión y la c_i la concentración de hidrógeno en hierro puro recristalizado a 30°C según Riecke *et al.*² (98.58 10^{-6} cm²/s y 0.00043 $\mu\text{g/g}$ respectivamente).

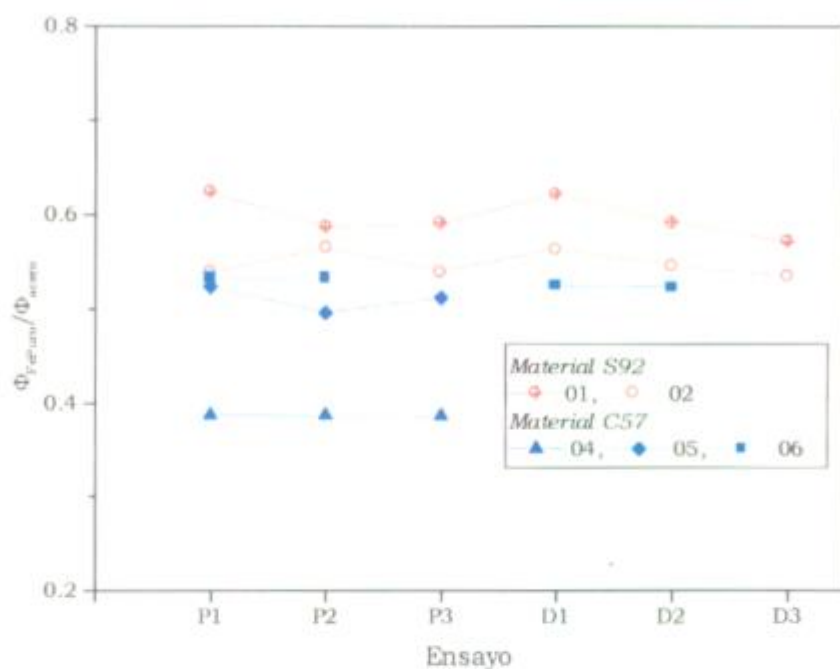


Figura 5.2 Coeficiente de permeación en aceros del tipo AISI 4130 respecto del hierro puro recristalizado.

Φ (Fe puro recristalizado, 30°C): $3.314 \cdot 10^{-13}$ (mol H/cm s bar^{0.5}) tomado a partir de los resultados de Riecke *et. al.*².

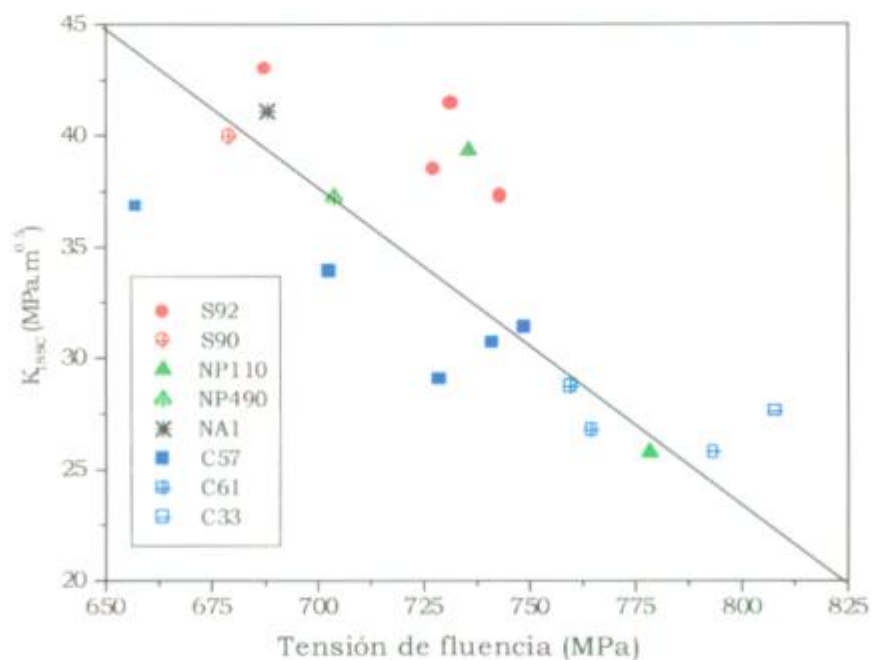


Figura 5.3 Resistencia al SSC (K_{ISSC}) en función de la tensión de fluencia de los materiales estudiados.

5.2. Discusión

Los precipitados tendrían un doble efecto en la resistencia a la fisuración. Por un lado, disminuirían la difusividad del hidrógeno al crear un campo de tensiones (trampa reversible) durante su formación³ y por el otro, actuarían como sitio de iniciación de las fisuras debido a que la interfase precipitado-matriz puede considerarse una trampa irreversible⁴.

El primer efecto se evidenció por un menor $D_{a0.63}$ en la zona interna del tubo en el material S92, en la cual se había encontrado una mayor concentración de precipitados MC (M: Nb, Ti, Mo), los cuales presentan gran afinidad por el hidrógeno^{5,6}.

Se vio que la difusividad del hidrógeno no resulta un criterio de resistencia suficiente en medio sulfhídrico ya que los materiales S92 y C57 que presentaron D_a similares, poseían K_{ISSC} diferentes en numerosas condiciones de tratamiento. Más aún, para poder establecer un criterio es necesaria la obtención de un único valor de D_a para cada material, lo cual no es posible ya que si bien los valores obtenidos utilizando el t_{bth} y $t_{0.63}$ resultaron similares, pueden diferir hasta en un orden de magnitud^{7,8,9} (Figura 5.4).

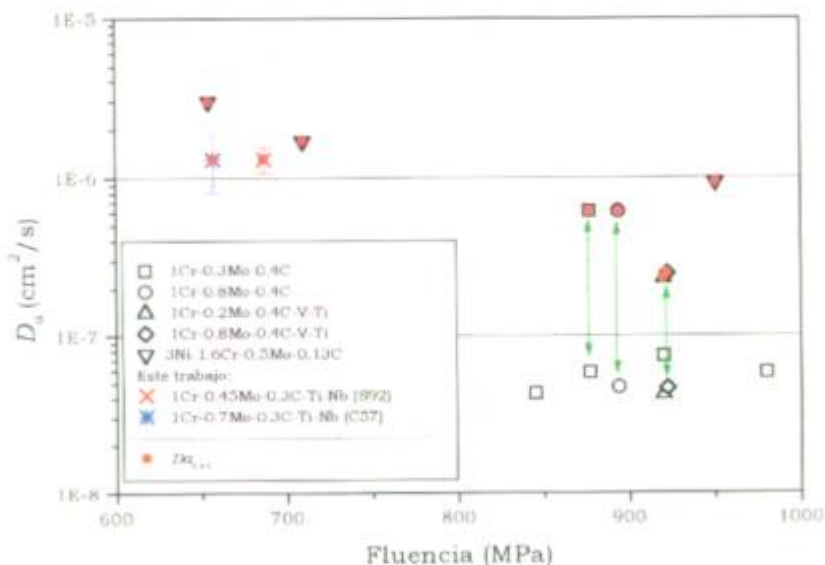


Figura 5.4 Coeficiente de difusión aparente (D_a) en función de las características del acero.

NOTA: las experiencias referenciadas^{7,8,9} se realizaron bajo condiciones de carga catódica a 25°C. En este trabajo se realizaron cargas gaseosas a 30°C. El círculo lleno rojo junto con el símbolo que identifica al acero, representa al $D_{a0.63}$ para ese material. Si solamente se grafica el símbolo vacío, se representa el D_{abh} para dicho material

La importancia de las características de la interfase matriz-precipitado como sitio potencial de inicio de las fisuras se conoce debido a que una dispersión homogénea de carburos finos y esféricos en la ferrita (por ejemplo, luego del revenido a altas temperaturas ($>500^{\circ}\text{C}$) de la martensita), genera las microestructuras más resistentes al SSC^{10,11}. Más aún se ha visto que la precipitación de partículas incoherentes de cementita en bordes de bajo ángulo resulta perjudicial para la resistencia a la fisuración debido a que promueve caminos alternativos para la difusión del hidrógeno¹².

El efecto de la interfase en la resistencia a la fisuración puede expresarse en función del tamaño del precipitado, ya que a medida que el mismo aumenta, el grado de coherencia disminuye¹³. Recientemente, Pound⁴ definió una constante de atrape de hidrógeno para las trampas irreversibles k [Ec. 5.1], en función del tamaño y la densidad de las mismas. Encontró que dicha constante resultaba una medida de la susceptibilidad a la fisuración por hidrógeno, ya que mayores valores de k se vinculaban con menores valores de resistencia a la fisuración (K_{ISSC}) para aceros martensíticos: AerMet 100 (13.5Co-11Ni-3Cr-1.19Mo-0.24C), H11 (5Cr-1.32Mo-0.45V-0.45C) y AISI 4340 (1.74Ni-0.89Cr-0.2Cu-0.2Mo-0.4C). En particular, la susceptibilidad estaría gobernada por distintos tipos de precipitados, según la fluencia del material. Para fluencias mayores a 1400 MPa, la susceptibilidad del acero AISI 4140 estaría gobernada por el sulfuro de manganeso; y por la cementita (Fe_3C), los bordes de alto ángulo de los paquetes martensíticos y los bordes de grano austenítico en el caso de fluencias menores.

$$K_{ISSC} \propto \frac{1}{k} = \frac{1}{d^2 N}, \quad [\text{Ec. 5.1}].$$

K_{ISSC} : resistencia a la fisuración por hidrógeno ($\text{MPa m}^{0.5}$),

k : constante de atrape de hidrógeno para trampas irreversibles,

d : tamaño de la trampa irreversible (cm),

N : densidad de trampas irreversibles (mol/cm^3).

Considerando sus resultados se estimó el valor del parámetro k a partir de la fracción precipitada y el tamaño del carburo M_3C en los aceros C57, S92, S90, NP490 y NA1 originales, para los cuales el M_3C actuaría como trampa irreversible. Dicho parámetro, calculado a partir del % de carbono del acero y la medición experimental del tamaño de los precipitados, se correlacionó con una medida de la susceptibilidad a la fisuración, mostrada en la Figura 5.5.

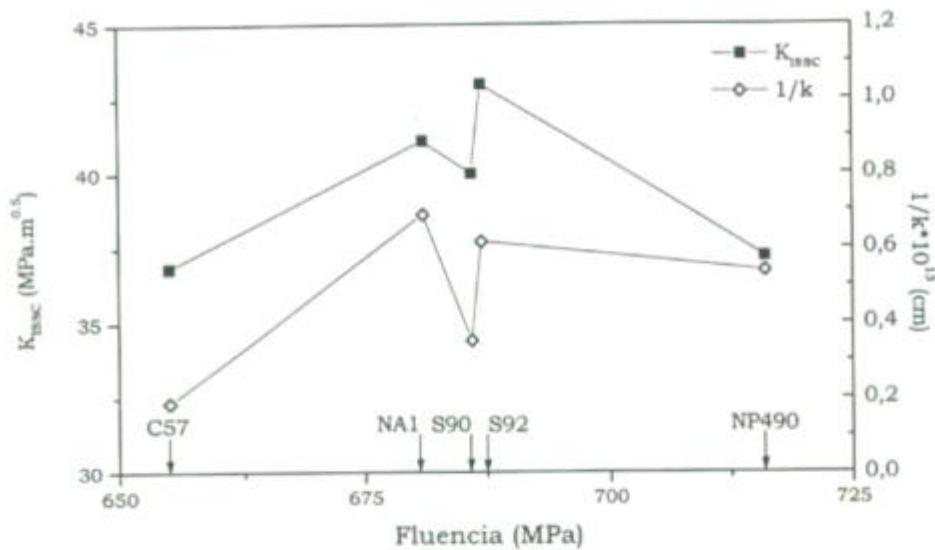


Figura 5.5 Variación de K_{ISSC} en medio sulfhídrico (Ensayo D, Norma NACE TM-0177) y de $1/k$ para aceros del tipo AISI 4130.

En la misma se observa que las variaciones de $1/k$ coinciden con las variaciones en la resistencia a la fisuración en medio sulfhídrico, K_{ISSC} . Es importante destacar que la validez de la aplicación de la Ec. 5.1 es limitada. Por un lado no considera la presencia de *otro tipo* de trampas, como las dislocaciones, ni distintas *cantidades y distribuciones* de las mismas (*fases*¹⁴ *y/o precipitados*), y por otro las distintas *cantidades de hidrógeno* en el material que se generarían como consecuencia de diferentes velocidades de corrosión *y/o* diferentes condiciones fisico-químicas de la interfase acero-medio.

Por ejemplo, aleantes más catódicos que el hierro, como el níquel¹⁵ y el cobre, aumentarían la *velocidad de corrosión* por promover el desaleado, y por lo tanto la cantidad de hidrógeno absorbido por el material, reduciendo su resistencia. Asimismo el aumento del tenor de cromo también aumentaría la cantidad de hidrógeno absorbido, ya que alteraría química y físicamente la interfase de la cementita, aumentando localmente la velocidad de corrosión¹⁶. Por otro lado, se ha sugerido que el molibdeno tendría un efecto beneficioso al favorecer la desorción de los sulfuros y permitir la formación de óxidos en la superficie del material, que resultan más protectores¹⁵.

Finalmente, el tipo y las características de los sulfuros de hierro formados en la *interfase metal-medio*, influirían en la cantidad de hidrógeno absorbido, ya que sulfuros tales como la troilita y la mackinawita resultan menos protectores que la pirrotita o pirita^{17,18,19}.

Referencias

- ¹ E. Riecke, H. Liesegang, H. J. Grabke, *Werkstoffe und Korrosion* **38**, 310 (1987).
- ² E. Riecke, Bohnenkamp, *Z. Metall.* **75**, 76 (1984).
- ³ M. I. Luppó, J. Ovejero García, *Materials Characterization* **40**, 189-196 (1998).
- ⁴ B. G. Pound, *Acta Mater.* **40** (16), 5733 (1998).
- ⁵ S. Talbot-Besnard, *Mém. Scient. Revue de Métallurgie*, June 1979, **76**, no.6, p. 357.
- ⁶ G. Pressouyre, J. Dollet, B. Vieillard-Baron, *Mém. Scient. Revue de Métallurgie*, April-May 1982, p. 161-176 y 217-228.
- ⁷ J. C. Charbonnier, H. Margot-Marette, A. M. Brass, M. Aucouturier, *Metall. Trans. A*, **16 A**, 935 (1985).
- ⁸ A. M. Brass, M. Aucouturier, H. Barthelemy, *3ème Cong. Internat. Hydrogène et Matériaux*, Chatenay Malabry, France, June 1982, p. 863.
- ⁹ C. D. Kim, A. W. Loginow, *Corrosion*, **24** (10), 313 (1968).
- ¹⁰ E. Snape, Paper presented at the *24th Annual Conference, NACE*, March 18-22, Cleveland, Ohio, 1968.
- ¹¹ D. L. Sponseller, R. Garber, T. B. Cox, *Current Solutions to hydrogen problems in Steels*, Proceedings of the First International Conference, C. G. Interrante and G. M. Pressouyre eds., ASM, Metals Park, OH, p.200.
- ¹² R. Gibala, D. S. DeMiglio, in *Proc. 3rd Int. Conf. On Effecto of Hydrogen Behavior of Metals*, I. M. Bernstein, A. W. Thompson eds., TMS, Warrendale, Pennsylvania, p.113 (1980).
- ¹³ S. M. Lee, J. Y. Lee, *Acta metall.* **35** (11), 2695-2700 (1987).
- ¹⁴ M. Watkins, R. Ayer, *Corrosion* **95**, NACE, Paper 50 (1995).
- ¹⁵ J. Oudar, *Br. Corr. J.*, **25** (1), 21 (1990).
- ¹⁶ Y. Yoshino, *3rd Int. Conf. On Effecto of Hydrogen Behavior of Metals*, I. M. Bernstein, A. W. Thompson eds., TMS, Warrendale, Pennsylvania, p.797 (1980).
- ¹⁷ P. Bruzzoni, A. L. Burkart, R. Garavaglia, "Protección de aceros al carbono en plantas G. S. Condiciones de formación de capas protectoras de sulfuros de hierro", PQ/Q/FQ-66, CNEA (1981).
- ¹⁸ A. L. Burkart, "Protección de acero al carbono en plantas G. S. IV Formación de la capa protectora de sulfuros de hierro sobre superficies cubiertas de cascarilla de fabricación", D/Q/FQ-92, CNEA (1986).
- ¹⁹ P. Bruzzoni, A. L. Burkart, R. Garavaglia, "Protección de aceros al carbono en plantas G. S. III. Formación de capa protectora en solución saturada de ácido sulfhídrico en agua a pH 4.43", D/Q/FQ-86, CNEA (1985).

6. Conclusiones

Las discusiones de los resultados se hicieron en las secciones correspondientes, por lo que en esta sección se presentan solamente las conclusiones y las sugerencias para trabajos futuros.

Los aceros martensíticos del tipo AISI 4130 (1Cr-0.6Mo-Ti-Nb) estudiados, presentaron inhomogeneidades microestructurales en el sentido radial del tubo. Las mismas se evidenciaron como zonas más oscuras al microscopio óptico (Nital), con mayores tenores de manganeso (determinados con microsonda electrónica) y de mayores durezas que la matriz. Por microscopía electrónica de barrido y de transmisión se identificaron dos fases: martensita placa y martensita acicular. En ellas, se detectaron dos tipos de precipitados, del tipo M_3C y MC, que se caracterizaron en composición química y tamaño por microscopía electrónica analítica de transmisión. Para ello, los precipitados se extrajeron de la matriz utilizando la técnica de réplica extractiva que utiliza carbón como soporte.

Los carburos M_3C resultaron ricos en hierro con un contenido de aleantes menor al 20% atómico (cromo, manganeso, molibdeno). Los mismos presentaron dos morfologías, de distinto tamaño y con distinta ubicación en la matriz. Los precipitados abastionados con tamaños entre 30 y 70 nm, estaban dentro de las placas y agujas martensíticas. Los precipitados ovalados se ubicaban en los bordes de las acículas, de las placas y de los bordes del antiguo borde de grano austenítico. Los mismos presentaron mayores tamaños (de 100 a 300 nm). El contenido de cromo de los precipitados M_3C y la cantidad de precipitados bastón resultaron distintos según el acero estudiado.

Se identificaron dos tipos de precipitados MC, ambos con titanio-niobio-molibdeno pero con distintas proporciones relativas de aleantes, de distintos tamaños, morfologías y con estabilidades térmicas frente a los austenizados.

Los precipitados de morfologías cuboidales con tamaños entre 50 nm y 10 μm , presentaron composiciones químicas medias $Ti_{70-95}Nb_{5-30}Mo_{0.5}$ (con N), y una estructura cristalográfica cúbica de caras centradas. De acuerdo con estas

observaciones se identificaron como nitruros y carbonitruros de titanio y niobio. Los mismos no se disolvieron durante los austenizados de 1 hora a 1250°C.

Los precipitados MC finos (de 2 a 25 nm) analizados en los *austenizados*, eran de morfologías esféricas, y con composiciones medias: $Ti_{0.40}Nb_{40.70}Mo_{0.30}$. Los mismos se disolvieron a temperaturas de 1200°C y 1250°C, reprecipitando luego de un austenizado a 900°C. Al disminuir la cantidad de estas partículas finas se observó un aumento en el tamaño del grano austenítico. Por otro lado, la composición química de las partículas:

- resultó una función de la cantidad de titanio y niobio soluble a 1200°C, dependiente de la composición nominal del acero y de las condiciones de solidificación.
- determinó la agrupación de las mismas. Mayores fracciones de niobio en los precipitados aumentó la tendencia a la agrupación en clusters.
- controló la cinética de disolución de los mismos. Los precipitados del acero C57, que resultaron más ricos en niobio y molibdeno que los de S92, se disolvieron más rápidamente al aumentar la temperatura de austenizado.

Se vio que las partículas también pueden nuclear y crecer durante los revenidos, luego de los tratamientos de solubilización. En este caso, las partículas son más finas (3 nm) y producen un aumento importante de dureza en la matriz.

La precipitación fina hallada *luego de los ensayos de compresión* ($T > 1000^\circ\text{C}$ y con velocidades de deformación del orden de los 10 s^{-1}) fue parcial y no uniforme. Los precipitados encontrados presentaron morfologías más angulosas que las obtenidas luego de los tratamientos térmicos, indicando una orientación con la matriz.

La difusión del hidrógeno en los aceros estudiados resultó entre 60 y 90 veces menor que la del hierro puro recristalizado, producto de las trampas de hidrógeno presentes en el material (precipitados, dislocaciones, etc.)

Por otra parte, se vio que la difusividad del hidrógeno no resultaría un criterio suficiente para predecir la susceptibilidad a la fisuración, ya que aceros con muy distinta resistencia (K_{ISSC}), presentaron curvas de permeación y difusividades de hidrógeno similares en los ensayos realizados. Si bien se encontró una relación inversa entre el tamaño y la cantidad de trampas irreversibles (k) con la resistencia a la fisuración, el factor de proporcionalidad entre ambas magnitudes dependería de la distribución de los precipitados y/ o de las fases, de la composición química de la interfase y de la velocidad de corrosión.

En este sentido, resultaría beneficioso el estudio de la interacción de las variables microestructurales con las electroquímicas, para lograr una mejor vinculación de la resistencia al SSC en función de los parámetros metalúrgicos, por lo que se proponen como futuros trabajos:

- El estudio de la distribución de las trampas de hidrógeno y la composición de las mismas como función de la composición nominal del acero y su posterior vinculación con el parámetro k .
- Caracterización de la interfase hierro-sulfuro de hierro como función de la microestructura y composición química del acero, y su influencia en la velocidad de corrosión y entrada de hidrógeno en el material.

Anexo 1:

Selección del criterio para la presentación de los resultados de composición química por AEM

En este anexo, se define el criterio para la presentación de los resultados del microanálisis dispersivo en energía de rayos X de los precipitados analizados mediante la Microscopía Analítica Electrónica de Transmisión (AEM), utilizado en este trabajo. Esto implica el conocimiento de las principales aproximaciones utilizadas en las muestras delgadas, y la determinación de la opción más conveniente de cuantificación posible con el software de EDAX.

1) La aproximación de Cliff y Lorimer

La intensidad de rayos X característicos generados por un elemento i en una muestra, se define como:

$$I_i^{Spec} = \phi_i^{A_{X^i}} \int_0^{\infty} \rho(x) e^{-\mu x} (1 + \delta) dx \quad [\text{Ec. A1.1}].$$



El primer factor ($\phi_i^{A_{X^i}}$) se refiere a la emisión (en cps) de una capa aislada de espesor Δ , y densidad ρ , que contiene al elemento i . La misma se ubica a una profundidad t . Dicho factor contiene las características del centro emisor: el rendimiento de ionización (Q), el rendimiento de fluorescencia de la línea considerada (ωa), el número másico (A) y la fracción en peso (C_i) [Ec A1.2].

$$\phi_i^{A_{X^i}} = N \left(\frac{Q \omega a}{A} \right) C_i \Delta \rho t \quad [\text{Ec. A1.2}].$$

(N: número de Avogadro).

El segundo factor considera el cambio en la intensidad generada por la capa de espesor Δ , cuando está inmersa a una profundidad t en una muestra:

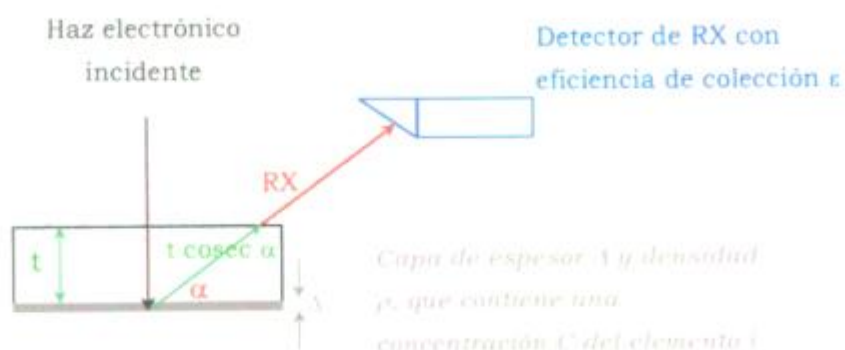


Figura A1.1. Esquema de la generación y colección de rayos X en una muestra.

1) $\phi(\rho)$ es la distribución de la producción de rayos X en función de la profundidad (t) en que se encuentra la capa de espesor Δ . Se define como el cociente entre la emisión del elemento i en una capa de densidad ρ y espesor Δ en la muestra, y la emisión desde una capa idéntica pero aislada. Resulta igual a uno cuando la distribución de producción de RX a cualquier profundidad de la muestra (t), resulta equivalente.

2) $e^{-\chi t}$ da cuenta de la disminución de la intensidad de los rayos X generados debido a la absorción que sufren los rayos X al atravesar la distancia $t \operatorname{cosec} \alpha$ (ver Figura A1.1).

$$\chi = \frac{\mu}{\rho} \operatorname{cosec} \alpha,$$

donde μ/ρ el coeficiente de absorción másico del elemento i en la muestra y α el ángulo de salida de los rayos X (ángulo de take-off).

3) $(1+\delta)$ es el factor de corrección por fluorescencia. Se utiliza en el caso que otro elemento presente en la muestra absorba la intensidad de RX generada por el elemento i . Generalmente no resulta importante.

Debido a que la intensidad de los rayos X para un elemento resulta proporcional a su concentración, la determinación de las concentraciones relativas entre dos elementos i y j presentes en una muestra, puede realizarse a través de la medición de la relación de intensidades de las líneas características de rayos X:

$$\frac{I_i^{Spec}}{I_j^{Spec}} * \frac{\left(\frac{Q\omega a \varepsilon}{A} \int_0^\infty \varphi(\rho t) e^{-\rho t} (1 + \delta) d(\rho t) \right)_j}{\left(\frac{Q\omega a \varepsilon}{A} \int_0^\infty \varphi(\rho t) e^{-\rho t} (1 + \delta) d(\rho t) \right)_i} = \frac{C_i}{C_j}, \quad [\text{Ec. A1.3}],$$

En la misma se ha agregado el factor de eficiencia de colección de los rayos X por el detector (ε) para cada una de las líneas de los elementos considerados. Para simplificar la expresión de Ec. A1.3, se define el factor de sensibilidad K como:

$$K = \frac{\left(\frac{Q\omega a \varepsilon}{A} \int_0^\infty \varphi(\rho t) e^{-\rho t} (1 + \delta) d(\rho t) \right)_j}{\left(\frac{Q\omega a \varepsilon}{A} \int_0^\infty \varphi(\rho t) e^{-\rho t} (1 + \delta) d(\rho t) \right)_i} \quad [\text{Ec. A1.4}].$$

En el caso de muestras delgadas, se ha visto que las variaciones en φ son menores 5% para espesores menores a los 300 nm. Por otro lado, la corrección por absorción resulta importante, solamente si se cumple²:

$$\chi \rho t > 0.1 \quad [\text{Ec A1.5}].$$

Considerando estos factores, Cliff y Lorimer plantearon la determinación de las concentraciones de dos elementos en una lámina delgada, a través de la relación de intensidades multiplicada por un factor que considera solamente las diferencias físicas de los centros emisores [Ec A1.6 y 7], despreciando las correcciones por absorción y fluorescencia.

$$\frac{I_i^{Spec}}{I_j^{Spec}} * \frac{\left(\frac{Q\omega a \varepsilon}{A} \right)_j}{\left(\frac{Q\omega a \varepsilon}{A} \right)_i} = \frac{C_i}{C_j} \quad [\text{Ec A1.6}]$$

$$k_{ij} = \frac{\left(\frac{Q\omega\alpha\varepsilon}{A}\right)_j}{\left(\frac{Q\omega\alpha\varepsilon}{A}\right)_i} \quad [\text{Ec A1.7}]$$

2) La aproximación de Cliff y Lorimer en el caso de estudio

Para establecer la validez de la aplicación de la aproximación de Cliff y Lorimer en las condiciones de trabajo, se estudió la variación la fracción de titanio en un espectro de rayos X proveniente de un precipitado cuboidal con titanio-niobio-molibdeno, adquirido con electrones incidentes acelerados a 120 KV y con una inclinación de 15°C. Se utilizaron las intensidades de las líneas K- α .

Se analizaron cuatro casos distintos:

- El efecto del *espesor* en la fracción de titanio de un precipitado con una densidad de 6 g/cm³ (similar a la del nitruro de titanio), utilizando los k_{ij} calculados por Zaluzec.
- El efecto de la *densidad* en la fracción de titanio de un precipitado de 200 nm de espesor (representativo de los tamaños de los precipitados estudiados), utilizando los k_{ij} calculados por Zaluzec.
- Las variaciones en la fracción de titanio para distintos k_{ij} para un precipitado de 200 nm de espesor y de 6 g/cm³ de densidad.
- Las variaciones en la fracción de titanio para distintas tensiones de aceleración (60 a 200 KV) y ángulos de tilt (0°C a 40°C) en la fracción de titanio de un precipitado con las características del ítem anterior.

En la Figura A1.2 se ve que la fracción de titanio aumenta con el espesor del precipitado; sin embargo la variación es menor al 1% en el rango de utilidad del AEM. Por otro lado, no se observan variaciones significativas en la fracción de titanio al modificarse la densidad (menores al 1%, Figura A1.3). En la Figura A1.4 se ve la mayor variación de la fracción de titanio (5%) en el caso de modificar la forma de cálculo del k_{ij} . Asimismo en la misma figura, se ve que la corrección por absorción y fluorescencia resulta menor al 0.5% (comparar k_{ij} de Zaluzec-línea roja- con el valor de la fracción de titanio para el k_{ij} de Zaluzec corregido-línea azul). Por otro

lado, no se encontró ninguna variación al modificar la tensión de aceleración y el ángulo de inclinación, ya que como se discutió la Sección 2.3.2.3, estos factores influyen en la resolución espacial y química del microanálisis y no en la deconvolución de las intensidades de las líneas características elegidas.

Considerando los resultados obtenidos, la discusión de la Sección 2.3.2.3 y el tamaño de las partículas analizadas en este estudio, se deduce que la *aproximación de lámina delgada es válida en este caso*, ya que no existen grandes diferencias entre los valores con y sin corrección.

El cálculo de concentraciones en este trabajo, se realizó utilizando la aproximación de muestra delgada y los valores de k_{ij} calculados por *Zaluzec*, si bien podrían haberse utilizado cualquiera de los otros k_{ij} mencionados. En todos los casos, se utilizaron las líneas K- α .

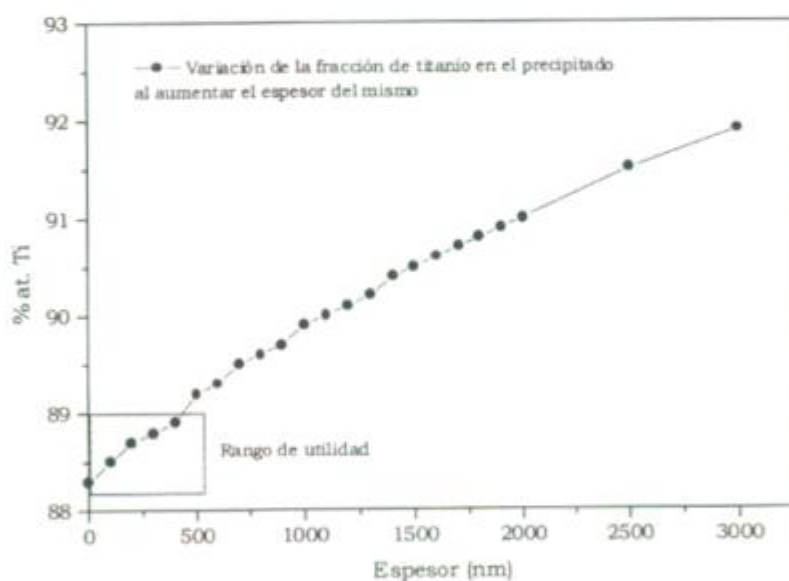


Figura A1.2. Efecto del espesor analizado.

Modelo: Zaluzec, Densidad (ρ): 6.0 g/cm³, ángulo de inclinación: 15°, 120KV.

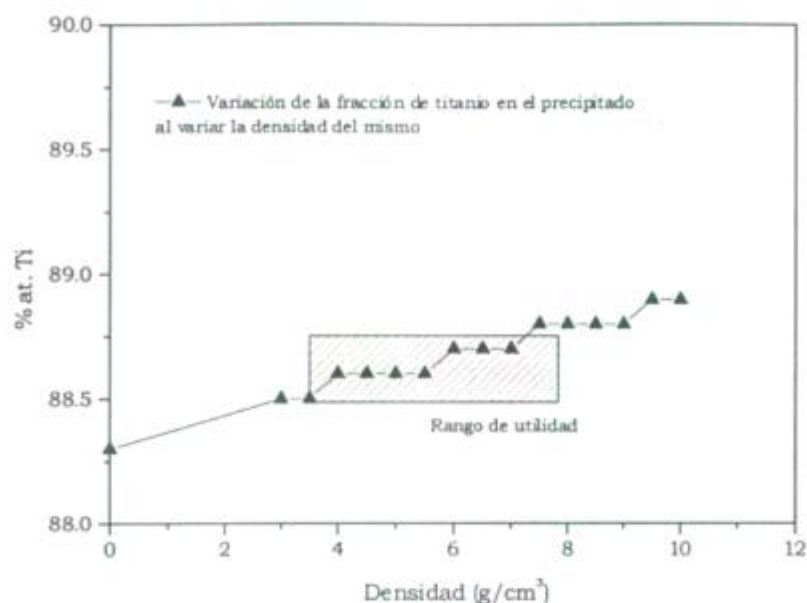


Figura A1.3. Efecto de la densidad de la muestra.

Modelo: Zaluzec, Espesor (t): 200 nm, ángulo de inclinación: 15°, 120KV.

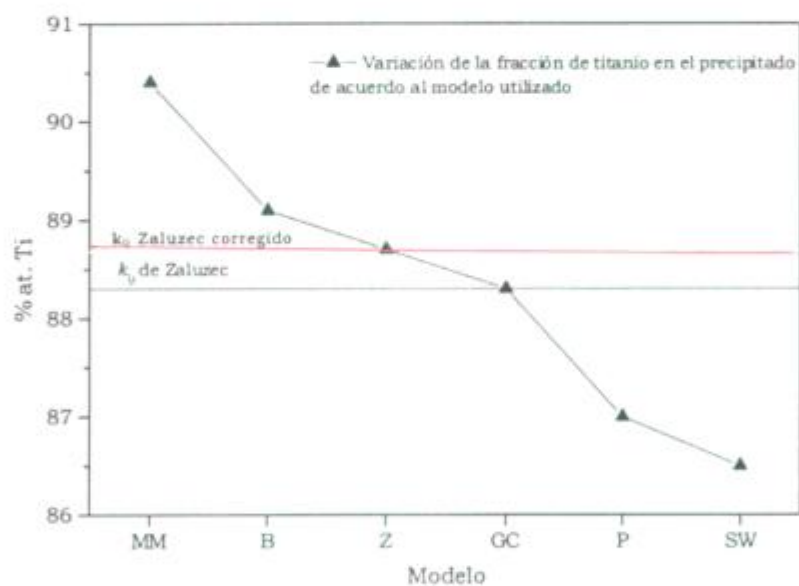


Figura A1.4. Efecto del modelo utilizado.

MM: Mott-Massey, B: Brown, Z:Zaluzec, GC: Green-Cosslett, P: Powell, SW: Scheirber-Wims. Espesor (t): 200 nm, Densidad (ρ): 6.0 g/cm³, ángulo de inclinación: 15°, 120KV.

¹ *Transmission Electron Microscopy*, D. B. Williams & C. B. Carter, Plenum Press, New York (1996). Tomo IV, Spectrometry.

² R. Tixier, J. Philibert, *Proc. 5th Intl. Conf. X-ray Optics and Micronáalisis*, G. Möllensted, K. H. Gaulker eds, Springer-Verlag, Berlín (1969).

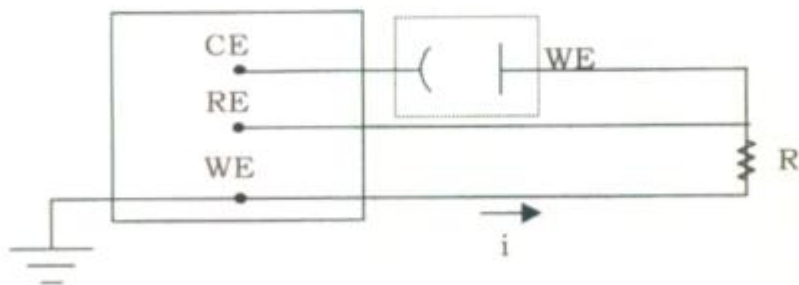
Anexo 2: *Deposición electrolítica de paladio*

La deposición de una capa fina de paladio sobre la probeta, electroquímicamente pulida, comprende los siguientes pasos:

- 1) Decapado de la probeta utilizando HCl 1:1 seguido de un desengrasado en acetona.
- 2) Carga catódica a 0.1 mA/cm^2 durante 10 min. en una solución 0.1M de NaOH. Este proceso tiene por objeto reducir al mínimo la película pasivante de óxido existente sobre el acero.
- 3) Adición de una solución de 0.54 mg/ml del ión complejo $[\text{Pd}(\text{NO}_2)_4]^{2-}$ al electrolito (0.22 mg Pd/cm^2 de superficie), sin interrumpir las condiciones catódicas sobre probeta durante 30 min.
- 4) Lavado de la probeta con agua y etanol, y secado posterior.

El circuito utilizado para la deposición de paladio se esquematiza en la Figura A2.1. El sistema permite el registro del potencial mediante la introducción de un electrodo de referencia de mercurio-óxido mercurioso (Hg/HgO).

En la Figura A2.2, se muestra dos curvas típicas de las obtenidas durante la deposición de paladio para los materiales estudiados.



CE: contraelectrodo de Pt.
RE: electrodo de referencia Hg/HgO.
WE: electrodo de trabajo o probeta.

Figura A2.1. Circuito eléctrico utilizado en la deposición.

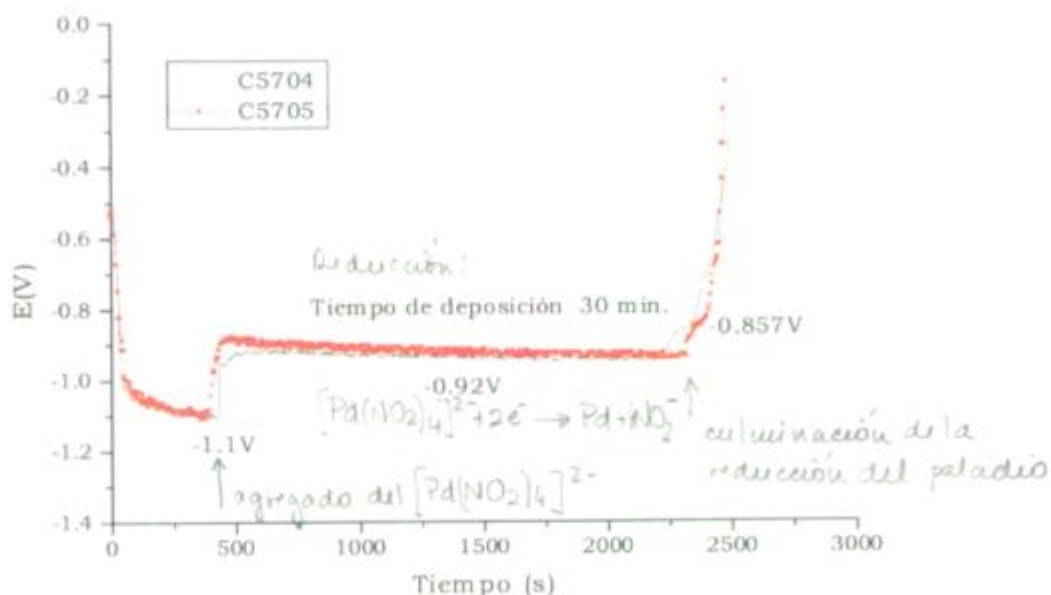


Figura A2.2 Registro del potencial durante la deposición de paladio para el material C57, probetas 04 y 05.

Preparación de la sal sódica del complejo $[Pd(NO_2)_4]^{2-}$

Se disuelven 0.18 g de $PdCl_2$ con algunas gotas de HCl (c) y se lleva a 80-90 ml con agua destilada. Se agrega, entonces, 0.4 g de $NaNO_2$ y se calienta durante 10 min. a ebullición. Una vez enfriada la solución, se agregan 0.2 g de $NaCl$ y se lleva a 200 ml con agua destilada.

Anexo 3: Caracterización de los precipitados de titanio-niobio- molibdeno

Para caracterizar las distribuciones de tamaño de los precipitados se utilizaron el promedio (d_0) y la desviación standard (σ). De manera de evaluar la asimetría y dispersión de las distribuciones con respecto a un modelo gaussiano, se calcularon el coeficiente de kurtosis (α_4) y de asimetría (α_3),

El coeficiente de kurtosis se definió según la Ecuación A3.1 por lo que valores positivos indican distribuciones más anchas que una distribución gaussiana.

$$\alpha_4 = \frac{n(n+1)}{(n-1)(n-2)(n-3)} \sum \left(\frac{d_i - d_0}{\sigma} \right)^4 - \frac{3(n-1)^2}{(n-2)(n-3)} \quad [\text{Ec. A3.1}]$$

El coeficiente de asimetría se calculó con la Ecuación A3.2. Valores mayores a cero indican distribuciones asimétricas hacia tamaños mayores.

$$\alpha_3 = \frac{n}{(n-1)(n-2)} \sum \left(\frac{d_i - d_0}{\sigma} \right)^3 \quad [\text{Ec. A3.2}]$$

En la Tabla A3.1 se observa que la mayoría de las poblaciones caracterizadas presentan mayores dispersiones y asimetrías que una distribución gaussiana. Se realizaron histogramas y gráficos de frecuencia acumulada para el tamaño de los precipitados. En el texto principal se muestran solamente los gráficos de frecuencia acumulada.

Aclaraciones

ND: no hay dato. Los precipitados T1 se disuelven a las temperaturas de austenizado de Q5 y Q7. No es posible identificar los precipitados de tipo 2 en las muestras revenidas debido a la gran cantidad del carburo M_3C .

Q1/1: Tratamiento de austenizado 20 min a 900°C y luego templado.

Material	T. térmico	Tipo	d_0 (nm)	σ (nm)	α_4	α_3	n
C57	T0	T1	8	3	0.8	1.0	292
	Q1	T1	7	2	2.8	1.3	236
	Q1	T2	105	70	23.6	4.0	214
	Q4	T1	11	4	0.5	0.8	332
	Q4	T2	54	34	4.2	2.0	468
	Q5	T2	118	57	3.5	1.5	222
	Q7	T2	134	70	1.7	1.3	380
	Q8	T1	6	3	7.8	1.9	650
	Q8	T2	93	63	4.6	1.7	318
	Q9	T1	7	3	2.9	1.2	434
	Q9	T2	111	46	2.3	1.2	231
	Q10	T1	7	3	0.4	0.5	582
	Q10	T2	83	58	3.8	1.7	300
	R13	T1	8	3	2.1	1.05	315
	R14	T1	6	3	1.92	1.2	384
	R16	T1	3	1	1.84	1.2	262
S92	T0	T1	7	2	2.5	1.2	289
	Q1	T1	7	3	1.4	1.0	605
	Q1	T2	121	84	6.0	2.1	262
	Q2	T1	10	3	1.4	0.6	567
	Q3	T1	10	4	1.7	1.0	316
	Q4	T1	9	5	16.5	3.2	550
	Q4	T2	85	53	4.4	1.9	330
	Q5	T2	144	60	4.4	1.5	386
	Q7	T2	193	80	1.7	1.0	253
	Q8	T1	8	3	8.3	1.9	689
	Q8	T2	95	69	0.2	0.9	316
	Q9	T1	6	3	4.6	1.7	173
	Q9	T2	144	54	2.9	1.2	235
	Q10	T1	6	2	1.9	1.0	443
	Q10	T2	116	77	0.9	1.1	350
	R13	T1	7	3	2.61	1.3	1001
S90	T0	T1	7	3	1.1	2.3	400
NP110	T0	T1	7	3	4.9	1.6	556
	Q1	T1	6	3	6.4	1.7	494
	Q1	T2	84	58	12.6	3.1	332
	R12	T1	7	3	1.1	0.8	539
NP490	T0	T1	6	2	2.0	6.7	423
C33	Q1/1	T1	9	3	1.1	0.9	516
	Q1/1	T2	95	41	-0.3	0.5	362
	Q1	T1	8	3	0.7	0.7	407
	Q1	T2	94	46	4.7	1.4	340
C27	T0	T1	9	3	1.4	0.9	406
NA1	T0	T1	5	2	1.0	0.8	352

d_0 : promedio de los valores de los radios de los precipitados T1 y las diagonales mayores en el caso de precipitados T2. σ : desviación standard. α_4 : coeficiente de kurtosis. α_3 : coeficiente de asimetría o sesgo. n: número de partículas medidas para la determinación del promedio.

Tabla A3.1. Parámetros de las distribuciones de tamaño de los precipitados de Ti, Nb y Mo en la martensita y en los materiales originales.

La *composición química* se expresa según las condiciones especificadas en el Anexo 1 y las consideraciones teóricas de las Sección 2.3.2.3. En el caso de existir más de una composición media para cada tipo de precipitado, la fracción relativa se expresa entre paréntesis. Este número resulta dependiente del número total de partículas analizadas, el cual se denota en **negrita**.

Material C57

<i>x</i> Ti:Nb:Mo		
<i>T. Térmico</i>	<i>Precipitado T1</i>	<i>Precipitado T2</i>
T0	24:48:28 5	ND
Q1	22:61:17 (90%) 0:60:40 (10%) 11	67:30:3 (88%) 89:11:0 (12%) 8
Q4	22:65:13 (80%) 28:72:0 (20%) 5	64:33:3 (50%) 69:31:0 (50%) 2
Q5	ND	89:11:0 (59%) 84:14:2 (41%) 12
Q7	ND	86:14:0 (99%) 85:14:1 (1%) 12
Q8	9:61:21 7	82:18:1 7
Q9	0:74:26 (58%) 11:47:42 (42%) 12	78:19:3 (83%) 0:93:7 (17%) 6
Q10	10:44:46 (78%) 0:37:62 (22%) 9	88:9:3 8
R13	0:54:46 4	ND
R14	12:60:28 (25%) 0:62:38 (75%) 4	ND

Tabla A3.2. Composición de los precipitados de Ti, Nb y Mo, expresada como fracción molar atómica porcentual (*x*), en el material C57.

Material S92

<i>x</i> Ti:Nb:Mo		
<i>T. Térmico</i>	<i>Precipitado T1</i>	<i>Precipitado T2</i>
T0	27:40:33 5	ND
Q1	30:47:23 (94%) 0:60:40 (6%) 16	72:23:5 (70%) 33:60:7 (25%) 90:10:0 (5%) 16
Q2	27:52:21 (89%) 38:62:0 (11%) 9	76:22:3 7
Q3	30:53:17 7	75:24:1 3
Q4	42:58:0 (50%) 33:50:17 (50%) 6	83:17:0 (50%) 35:55:10 (50%) 2
Q5	ND	88:12:0 (83%) 81:18:1 (17%) 12
Q6	ND	84:16:0 (99%) 84:14:2 (1%) 6
Q7	ND	82:18:0 12
Q8	16:59:28 8	84:15:1 (63%) 88:12:0 (37%) 8
Q9	24:46:30 5	83:17:0 (75%) 74:22:4 (25%) 4
Q10	30:42:28 8	82:17:1 (33%) 85:15:0 (67%) 9
R13	25:40:35 2	ND

Tabla A3.3. Composición de los precipitados de Ti, Nb y Mo, expresada como fracción molar atómica porcentual (*x*), en el material S92.

Material NP110

<i>x</i> Ti:Nb:Mo		
<i>T. Térmico</i>	<i>Precipitado T1</i>	<i>Precipitado T2</i>
T0	0:0:100 (82%) 54:35:11 (12%) 28:60:12 (6%) 17	ND
Q1	0:54:46 (71%) 12:56:32 (29%) 8	62:33:5 8
R12	56:29:15 (91%) 0:0:100 (9%) 9	ND

Tabla A3.4. Composición de los precipitados de Ti, Nb y Mo, expresada como fracción molar atómica porcentual (*x*), en el material NP110.

Material C33

<i>x</i> Ti:Nb:Mo		
<i>T. Térmico</i>	<i>Precipitado T1</i>	<i>Precipitado T2</i>
T0	7:72:21 (75%) 0:73:27 (25%) 4	ND
Q1/1	17:60:23 6	57:41:2 6
Q1	18:56:26 6	75:23:2 6

Tabla A3.5. Composición de los precipitados de Ti, Nb y Mo, expresada como fracción molar atómica porcentual (*x*), en el material C33.

Anexo 4:

Cálculo de la fuerza impulsora para la recristalización y la de pinning

El modelo más aceptado para el mecanismo de nucleación de la recristalización es el de migración del borde de grano inducida por deformación^{3,4,5}. En este modelo, la fuerza impulsora de la recristalización es la diferencia entre la energía de deformación volumétrica (es decir, densidad de dislocaciones) entre subgranos austeníticos contiguos. La misma se expresa en la Ec. A4.1. Considerando la aproximación de Roberts *et. al*⁶, la variación en la densidad de dislocaciones puede calcularse como la densidad de dislocaciones crítica para el inicio de la recristalización, a partir del parámetro de Zener-Hollomon, Z (velocidad de deformación corregida por temperatura-Ec. A4.2).

$$fr = \frac{\mu b^2}{2} \Delta\rho \quad [\text{Ec. A4.1}].$$

fr : presión para la migración del borde de grano para la recristalización,

μ : módulo de corte de la austenita ($7.5 \cdot 10^4$ MPa/m²),

b : vector de Burgers de la dislocación (0.25 nm),

$\Delta\rho$: cambio en el número de dislocaciones en granos austeníticos contiguos (En el caso presente $\Delta\rho = \rho_0$ y se extrapoló según el valor de Roberts *et. al*⁶, ver Tabla 4.14 en la Sección 4)

$$Z = \dot{\epsilon} \exp(Q_m / RT) \quad [\text{Ec. A4.2}],$$

$\dot{\epsilon}$: velocidad de deformación (9.7 s^{-1})

Q_m : energía de activación para el movimiento del borde de grano (360 KJ/mol para aceros de bajo carbono).

En el caso de la precipitación de partículas en el borde de grano, aumentan el área efectiva del mismo, y por consiguiente la presión necesaria para su migración⁷. En este caso para que la recristalización proceda, la presión que las partículas que ejercen en el borde de grano (fp , pinning force) deberá resultar menor que la presión de migración del mismo necesaria para el proceso de recristalización (fr). En caso contrario se observará un retraso en la recristalización.

La presión de pinning que las partículas ejercen en el borde de grano, expresada en la Ec. A4.3, difiere según el tipo de interacción entre la partícula y el borde, el cual modifica el cálculo del número de partículas por unidad de área de grano N_{sp} . El modelo de Gladman⁸ (fp^R) asume que un borde de grano rígido interactúa con partículas ubicadas a una distancia equivalente al diámetro de la partícula [Ec. A4.4]. El modelo del borde flexible⁹ (fp^F) asume un borde infinitamente flexible que es capaz de interactuar con toda partícula en un arreglo tridimensional hasta el cese completo del movimiento [Ec. A4.5]. El modelo más realista es el de Hansen¹⁰ (fp^S), en el que se considera el efecto de la existencia de una distribución de precipitados en el borde de subgrano, antes del comienzo de la recristalización [A4.6].

$$fp = 2d\gamma N_{sp} \quad [\text{Ec. A4.3}]$$

d : diámetro del precipitado (3 nm),

γ : energía de interfase del borde de grano (0.8 J/m²),

N_{sp} : número de partículas en el área del borde de grano.

$$N_{sp}^R = 2rN_v = \frac{3f_v}{2\pi r^2} \quad [\text{Ec. A4.4}]$$

$$N_{sp}^F = rf_v^{-1/3} N_v = \frac{3f_v^{2/3}}{4\pi r^2} \quad [\text{Ec. A4.5}]$$

$$N_{sp}^S = l \frac{N_v}{2} = \frac{3f_v l}{8\pi r^3} \quad [\text{Ec. A4.6}]$$

r : radio del precipitado,

N_v : número de partículas por unidad de volumen

f_v : fracción en volumen de las partículas (se consideró equivalente a la fracción en peso de niobio precipitado en equilibrio a 1010°C, f : 0.0002),

l : tamaño de subgrano austenítico.

³ P. A. Beck, P. R. Sperry, *Transactions of AIME* **185**, 240 (1949).

⁴ P. A. Beck, P. R. Sperry, *Journal of Applied Physics* **21**, 150 (1950).

-
- ⁵ J. E. Bailey, P. B. Hirsch, *Proceedings of the Royal Society of London* **A267**, 11 (1962).
- ⁶ W. Roberts, B. Ahlblom, *Acta Metall.* **26**, 801 (1978).
- ⁷ M. F. Ashby, "Recrystallization and Grain Growth of Multi-Phase and Particle Containing Materials, 1st RISO International Symposium on Metallurgy and Material Science, Denmark, September 8-12 (1980), N. Hansen, A. R. Jones, T. Leffers eds., p.235.
- ⁸ T. Gladman, *Proceedings of the Royal Society of London* **294**, 298 (1966).
- ⁹ L. J. Cuddy, *Thermomechanical Processing of Microalloyed Austenite*, A. J. DeArdo, G. A. Ratz, P. J. Wray eds, Pittsburgh, August 17-19 (1981), p. 129.
- ¹⁰ S. S. Hansen, J. B. Vander Sande, Morris Cohen, *Metall. Trans. A*, **11 A**, 387 (1980).

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA
CENTRO DE INFORMACION C.A.C