

**ESTUDIO DE LA DIFUSIÓN Y
FRAGILIZACIÓN POR HIDRÓGENO DE UN
ACERO INOXIDABLE SÚPER DÚPLEX**

ANA MARÍA PÉREZ CEBALLOS
Ingeniera Metalúrgica, M. Sc.

Universidad de Antioquia
Facultad de Ingeniería
Centro de Investigación y Desarrollo en Materiales
CIDEMAT
Medellín
2015

**ESTUDIO DE LA DIFUSIÓN Y
FRAGILIZACIÓN POR HIDRÓGENO DE UN
ACERO INOXIDABLE SÚPER DÚPLEX**

ANA MARÍA PÉREZ CEBALLOS
Ingeniera Metalúrgica, M. Sc.

Tesis para optar al título de Doctora en Ingeniería

Tutor: D. Sc. Jorge Andrés Calderón Gutiérrez

**Centro de Investigación y Desarrollo en Materiales
CIDEMAT**

**Universidad de Antioquia
Facultad de Ingeniería
Departamento de Ingeniería de Materiales
Medellín
2015**

...Vivir es esforzarse, dijo alguien. La casualidad y la mala suerte pueden hundirlo a uno en la desesperación. La única forma de salir del atolladero es luchando y pidiendo ayuda. No se trata de triunfar, dijo Stevenson, sino de seguir fracasando con entusiasmo. El triunfo o el fracaso son ilusiones. Lo que cuenta es esforzarse, cultivar nuestro jardín.

El esfuerzo y la desesperación

Héctor Abad Faciolince

Columna de El Espectador

28 de Marzo de 2015

Esta historia comenzó en 1981, yo estaba en primero de primaria y la educación pública en Colombia estaba en crisis, las clases fueron paralizadas. Según cuenta mi mamá, mi respuesta a esta situación fue sentarme a llorar en las escalas de la casa, día tras día, porque yo quería ir a estudiar. Así fue como mi mamá le sugirió a mi papá que me cambiaran para un colegio particular, para que la niña pudiera estudiar.

Y aquí estoy muchos años después finalizando esta tesis, que no es otra cosa que un homenaje a mi papá José Alonso porque en los 17 años que la vida nos regaló juntos, me enseñó el amor por estudiar pero sobre todo el amor por aprender y es un homenaje especial a mi mamá Piedad porque siempre me escuchó y me apoyó, porque me dio alas y me dejó volar, porque me enseñó, casi siempre en silencio, el valor del trabajo honesto y dedicado.

También quiero dedicar este trabajo a mi hermano Mauricio por estar siempre ahí; por enseñarme que en la vida se puede ser práctico y que no hay que quedarse dando vueltas porque eso nos impide avanzar.

Por último, quero dedicar este trabalho ao meu marido Felipe pelo amor e acompanhamento, por me escutar e me segurar, por encontrar as palavras certas para me incentivar a recuperar o foco.

Quiero expresar mis agradecimientos a las personas e instituciones que hicieron posible el desarrollo de esta tesis:

A mi familia por el apoyo constante e incondicional.

A mi tutor D. Sc. Jorge Andrés Calderón Gutiérrez por sus orientaciones y valiosas discusiones técnicas. Por sus interesantes preguntas, las cuales siempre me llevaron a intentar encontrar la respuesta más apropiada.

Ao professor Ph. D. Oscar Rosa Mattos da Universidade Federal do Rio de Janeiro, por abrir de novo as portas do seu Laboratório para mim, pelo acompanhamento direto durante a realização dos experimentos, por acreditar no projeto e na minha capacidade para encarar as inúmeras dificuldades que passamos.

Ao engenheiro pesquisador M. Sc. Kioshy Santos de Assis pela boa disposição e suporte durante a realização das provas experimentais.

À técnica de pesquisa Edilea Mendes de Andrade Silva (Didi) por me acompanhar permanentemente tanto no acadêmico quanto no pessoal, por seus conselhos, por cuidar de mim e do experimento durante minha ausência.

À estudante de Mestrado Eng. Marcella Lage por todo o suporte durante a realização dos experimentos de CTOD, pela permanente disposição para assistir as necessidades do projeto.

A Paula Andrea Pérez Espitia por su amistad, por nuestras conversaciones, por acompañarme durante este largo proceso, por representarme ante la Universidad para todos los trámites durante mi estadía en el exterior.

A Patricia Castaño Rivera por las valiosas discusiones técnicas sobre difusión, permeación y atrapamiento de hidrógeno; por darme ánimos cuando más lo necesité.

À minha grande amiga Mariana Burrowes M. Guimarães por todos os momentos vivenciados, pela amizade incondicional, pelos brownies compartilhados para adoçar nossas vidas e por tanta gargalhada nos momentos em que nos permitimos ser verdadeiras bruxas.

A la Universidad de Antioquia, por la financiación parcial de este trabajo a través del proyecto CODI MDC10-1-03 y el programa “Estrategia de Sostenibilidad” 2013-2014.

Ao Laboratório de Ensaio Não Destrutivos, Corrosão e Soldagem –LNDC– do programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal de Rio de Janeiro por providenciar todos os recursos necessários para a realização dos experimentos. A todo o pessoal do LNDC um agradecimento muito especial pela assistência permanente durante o desenvolvimento deste projeto.

Al Grupo CIDEMAT del Departamento de Ingeniería de Materiales de la Universidad de Antioquia por el apoyo brindado durante la realización de esta tesis doctoral.

A la Alcaldía de Medellín por el financiamiento parcial de la pasantía en el exterior a través de su programa *Enlaza Mundos*, convocatoria 2011.

A mis amigas, las que desde siempre y desde cualquier lugar donde esté me acompañan, me escuchan y me dan esa fuerza vital tan necesaria para continuar caminando.

RESUMEN

Los aceros inoxidable dúplex y súper dúplex se caracterizan por tener una estructura bifásica constituida por islas de austenita precipitadas en una matriz de ferrita, ambas fases están presentes en volúmenes relativamente grandes y en fracciones aproximadamente iguales. Estos aceros poseen buenas propiedades mecánicas y buena resistencia a la corrosión, especialmente a la corrosión por picadura. Sin embargo, bajo ciertas condiciones estos aceros pueden presentar fragilización por hidrógeno. En el desarrollo de este trabajo se ha estudiado la difusión y fragilización por hidrógeno de un acero inoxidable súper dúplex. El material estudiado corresponde a un acero SAF 2507. Para evaluar la influencia de la microestructura sobre la difusión del hidrógeno se realizaron ensayos de permeación electroquímica de hidrógeno; en estos ensayos el material fue analizado en diversas condiciones metalúrgicas siendo ellas: como recibido longitudinal y transversal y tratado térmicamente a 1050 y 1300°C. Se observó que el coeficiente de difusión aparente está influenciado por la dirección del flujo de hidrógeno en relación al sentido de laminación, siendo mayor cuando el flujo de hidrógeno es paralelo a las islas de austenita. De igual manera, se observó un incremento de dicho valor en función de la temperatura de recocido. El ajuste de los resultados experimentales se realizó basado en modelos previos y usando una nueva metodología para el cálculo del factor de atrapamiento de hidrógeno asociado a la interface ferrita-austenita; en esta metodología se propone el uso de un factor de forma que permite describir de manera más adecuada la interacción del hidrógeno con la microestructura del material. A partir de estos cálculos se estableció que el atrapamiento de hidrógeno se produce preferencialmente en la interface ferrita-austenita con una alta energía de interacción hidrógeno/trampa. La influencia del hidrógeno sobre la tenacidad a la fractura del material tratado térmicamente a 1300°C fue estudiada a partir de ensayos de CTOD. Se determinó que la tenacidad a la fractura del material disminuye considerablemente cuando éste ha sido sometido a una carga de hidrógeno. La presencia de hidrógeno también modificó el mecanismo de fractura del material, se observó una fractura completamente dúctil en el material ensayado sin carga de hidrógeno y una fractura frágil caracterizada por clivaje en el material hidrogenado. Se determinó que la fase austenítica puede ser fragilizada bajo ciertas condiciones de carga de hidrógeno.

Palabras clave: Aceros inoxidables dúplex, Fragilización, Difusión, Hidrógeno

ABSTRACT

The microstructure of duplex and super duplex stainless steel is characterized by the presence of islands of austenite embedded in a ferrite matrix; both of phases are in high volumetric fractions and approximately equal percentage. These steels have good mechanical and corrosion properties, specially pitting corrosion resistance. However under some conditions, duplex and super duplex stainless steels are susceptible to failure by hydrogen embrittlement. In this work, have been studied the hydrogen diffusion and hydrogen embrittlement of a super duplex stainless steel SAF 2507. In order to evaluate the influence of microstructure on hydrogen diffusion, electrochemical permeation test was used with different metallurgical states of the material, being as received both longitudinal and cross section, and annealing at 1050 and 1300°C. It was observed that apparent diffusion coefficient depends of the hydrogen flux direction; an increase was observed when hydrogen diffused parallel to austenite islands. It was observed a rise of the apparent diffusion coefficient value with the annealing temperature increased. The experimental results were adjusted based in previous theoretical models using a new methodology for calculating the hydrogen trapping factor associated with the ferrite-austenite interface; in the proposed methodology a shape factor is included in order to describe more properly the interaction between hydrogen and material microstructure. It was establish that the ferrite-austenite interface acts as preferential hydrogen trapping place with high interaction energy. CTOD tests were conducted in order to determine the hydrogen influence on fracture toughness of the steel annealed at 1300°C. It was observed that the material fracture toughness decreases considerably in presence of hydrogen. The fracture mechanism was also modified by hydrogen charge; a completely ductile fracture was observed on the material which was tested without hydrogen while brittle fracture by cleavage was observed on hydrogen charged samples. It was also determined that under some specific hydrogen charge conditions the austenite phase may exhibit a brittle behavior.

Key Words: Duplex stainless steel, Embrittlement, Diffusion, Hydrogen

ÍNDICE

1. Introducción	11
2. Revisión Bibliográfica	15
2.1. Generalidades	16
2.2. Aceros Inoxidables Dúplex	16
2.3. Tipos de DSS	20
2.4. Metalurgia de los DSS	21
2.5. Microestructura	26
2.6. Coeficiente de partición	34
2.7. Propiedades mecánicas	35
2.8. Fragilización por hidrógeno	38
2.9. Mecánica de la fractura	53
3. Planteamiento del problema	79
4. Objetivos	81
5. Metodología Experimental	83
5.1. Preparación de las muestras	83
5.2. Caracterización de la microestructura	84
5.3. Permeación electroquímica de hidrógeno	86
5.4. Ensayos de CTOD	87
6. Resultados	98
6.1. Caracterización de la microestructura	98
6.2. Permeación electroquímica de hidrógeno	108
6.3. Ensayos de CTOD	112
7. Análisis de los Resultados	119
7.1. Permeación de hidrógeno	119
7.2. Fragilización por hidrógeno	150
Conclusiones	154
Recomendaciones para trabajos futuros	156
Referencias	157

1. Introducción

1. Introducción

Los aceros inoxidable dúplex (DSS, por sus siglas en inglés) pueden definirse como una familia de aceros que se caracteriza por tener una microestructura constituida por dos fases: austenita (FCC) y ferrita (BCC). En la práctica, el término dúplex se refiere a aleaciones en las cuales tanto la ferrita como la austenita están presentes en volúmenes relativamente grandes y en fracciones aproximadamente iguales (no menos del 30% de cada una) [1, 2]. Las proporciones exactas de ferrita y austenita son definidas controlando tanto la composición química como el tratamiento térmico [1, 3].

Los DSS tienen ventajas comparativas en relación con los aceros inoxidable austeníticos, entre las cuales se pueden mencionar: mayor resistencia mecánica, mayor resistencia a la corrosión y menor precio, debido principalmente al menor contenido de níquel en la aleación [2, 4]. Comparados con los aceros inoxidable ferríticos, los aceros inoxidable dúplex tienen una resistencia a la corrosión similar y exhiben una mayor tenacidad [4]. En general, los aceros que tienen ferrita como fase predominante tienen una excelente resistencia a la corrosión debido a la alta solubilidad del Cr en dicha fase. Estas características explican el creciente uso de este tipo de aceros en aplicaciones industriales diversas como en la industria del petróleo, industria química y en la industria de la energía eléctrica. Con el fin de aumentar la resistencia a la corrosión localizada se han desarrollado, desde hace algunos años, los aceros inoxidable súper dúplex (SDSS, por sus siglas en inglés). La principal diferencia entre los grados dúplex y súper dúplex se refiere a los mayores contenidos de Cr, Ni, Mo y N encontrados en estos últimos. Adicionalmente, los SDSS contienen pequeñas cantidades de otros elementos, que típicamente no se encuentran en los grados dúplex, como W y Cu [5]. Este tipo de aceros se desarrolló especialmente para aplicaciones que envuelven agua de mar, industrias químicas y petroquímicas en donde se requieren altas resistencias mecánicas y elevadas resistencias a la corrosión en ambientes extremadamente agresivos como ambientes ácidos que contienen cloruros. A pesar del buen comportamiento frente a la corrosión de los DSS y SDSS en ambientes altamente corrosivos, éstos pueden fallar por fragilización por hidrógeno dependiendo de la concentración de hidrógeno presente, las

condiciones mecánicas en servicio y el tratamiento térmico previo de la aleación. Los átomos de hidrógeno pueden ser generados por corrosión localizada, por carga catódica asociada a procesos de protección catódica o por interacción galvánica, por ejemplo, en contacto con un acero al carbono [6]. La susceptibilidad de las aleaciones metálicas a la degradación por hidrógeno depende fundamentalmente de la absorción de los átomos de hidrógeno en la fase metálica, la movilidad de dichos átomos dentro del metal y la distribución del hidrógeno entre la red cristalina y los defectos estructurales que actúan como trampas, estos dos últimos factores están directamente relacionados con las características microestructurales del material [7].

La interacción del hidrógeno con DSS y SDSS ha sido caracterizada usando la técnica de permeación electroquímica de hidrógeno [1, 6, 8, 9]. Se ha determinado que la difusión del hidrógeno en estos aceros tiene lugar principalmente a través de la fase ferrítica pues el coeficiente de difusión del hidrógeno en esta fase es mucho mayor (hasta cinco órdenes de magnitud) que el encontrado en la austenita. Adicionalmente, la solubilidad del hidrógeno en la austenita es 2500 veces mayor que en la ferrita, así pues se espera que el hidrógeno se difunda a través de la ferrita y quede atrapado en la austenita. La difusión del hidrógeno en los DSS y SDSS es mucho menor en relación a la difusión en aceros ferríticos, esto se debe principalmente al aumento de la distancia a ser recorrida dado por la presencia de los granos de austenita que dificultan el camino, así como el posible atrapamiento del hidrógeno tanto en la fase austenítica como en los contornos de grano de dicha fase. La forma, tamaño y espaciamento inter-austenítico puede modificar tanto la difusión como el atrapamiento de hidrógeno. En general, islas finas y dispersas de austenita constituyen un camino más tortuoso para la difusión favoreciendo el atrapamiento de hidrógeno [10].

Diversos estudios se han realizado para evaluar la fragilidad por hidrógeno de los DSS y SDSS, en general, estos trabajos han evaluado la respuesta del material a la aplicación de carga en ensayos mecánicos como Slow Strain Rate Testing (SSRT) con cargas previas de hidrógeno tanto en forma gaseosa como catódica [1, 11]. La tenacidad a la fractura de estos aceros ha sido estudiada por ensayos como Crack Mouth Opening Displacement (CMOD) [12]. En todos

los casos se observó una pérdida de ductilidad de los aceros dúplex y súper dúplex cuando éstos fueron cargados con hidrógeno, de igual manera se observó que la fractura se produce por un mecanismo de clivaje asociada a fractura frágil.

2. Revisión Bibliográfica

2. Revisión Bibliográfica

2.1. Generalidades

Los aceros que contienen al menos un 10%Cr se denominan aceros inoxidable y se caracterizan por su resistencia a la formación de productos de corrosión cuando son expuestos a la atmósfera [5]. La adición de elementos formadores de óxidos, como por ejemplo el cromo, aumenta la resistencia a la corrosión debido a la formación de una película pasiva estable sobre la superficie que dificulta la interacción entre el material y el medio agresivo y posee una alta velocidad de regeneración en diversas condiciones [13, 14]. Esta película pasiva se forma espontáneamente en presencia de oxígeno y generalmente, alcanza espesuras entre 1 y 3 nm [15]. Una vez que la película se ha formado, la interacción entre la superficie del material y el medio agresivo se disminuye en varios órdenes de magnitud, protegiéndolo así contra la corrosión [16].

Los aceros inoxidable se desarrollaron al inicio del siglo veinte en el Reino Unido y Alemania. El primer acero inoxidable, fabricado en 1913, tenía una estructura martensítica, un contenido de carbono de 0,24% y un contenido de cromo de 12,8%. Un año después, y gracias a la adición de níquel como elemento de aleación, se desarrolló el primer acero inoxidable austenítico. Casi simultáneamente, se descubrió en los Estados Unidos el acero inoxidable ferrítico mientras se investigaba la adición de bajos tenores de carbono. Así pues, antes del inicio de la primera guerra mundial ya se habían desarrollado los principales grados conocidos hasta hoy: aceros inoxidable austeníticos ferríticos y martensíticos [1].

Los aceros inoxidable pueden clasificarse en cinco familias, cuatro de ellas se basan en la estructura cristalina de la aleación: austenita, ferrita, martensita y dúplex (austenita más ferrita); la quinta familia corresponde a las aleaciones endurecidas por precipitación que están basadas en el tipo de tratamiento térmico usado. En la Tabla 2.1 se presenta la clasificación general de los aceros inoxidable.

Tabla 2.1. Clasificación AISI de los aceros inoxidable

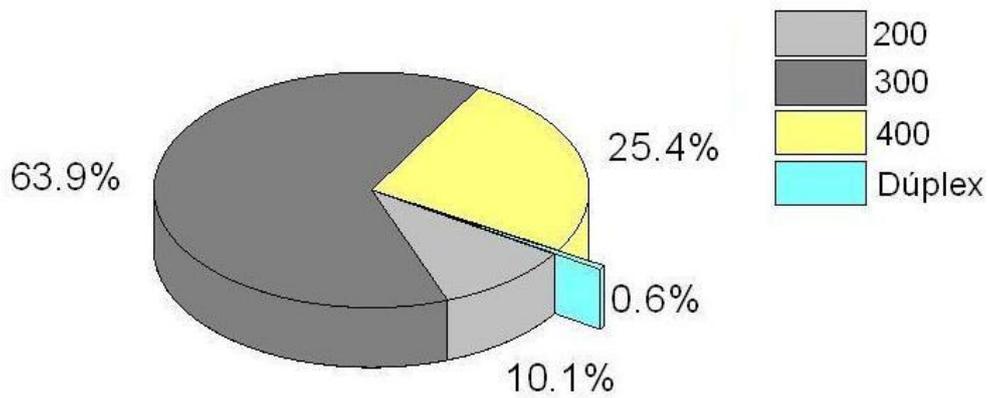
Clase	Clasificación AISI	Ejemplos de especificaciones
Martensíticos	Serie 400	410, 420, 431
Ferríticos		409, 430, 434
Auteníticos	Series 200 y 300	304, 304L, 321, 316
Dúplex	Se usa el nombre comercial	S 32304, S 32205, S 32750
Endurecibles por precipitación		17-4PH, 15-5PH, 17-7PH

Los aceros inoxidable austeno-ferríticos o dúplex se desarrollaron en 1933 en Francia por un error durante la fusión de un acero del tipo 18%Cr-9%Ni-2,5%Mo en la compañía Jacob Holtzer, que dio como resultado un acero conteniendo 20%Cr-8%Ni-2,5%Mo y con una microestructura constituida por una alta fracción volumétrica de austenita en una matriz ferrítica, este acero fue patentado en 1935 como Ets Jacob Holtzer – Brevets Français [17, 18].

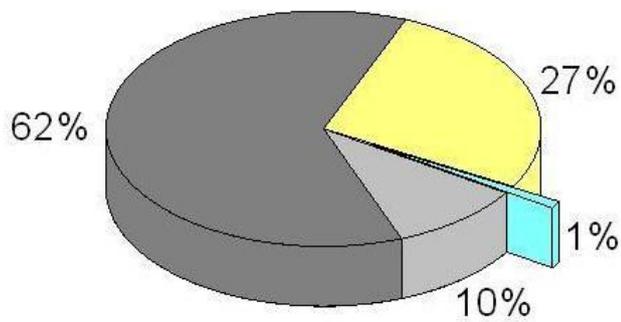
La producción de aceros inoxidable dúplex viene en crecimiento como puede observarse en la Figura 2.1. Este aumento en el volumen producido se debe a diversos factores entre los que se pueden enunciar: una buena combinación entre propiedades mecánicas y resistencia a la corrosión; un mejor entendimiento de los procesos productivos y un precio competitivo con relación a los aceros inoxidable austeníticos, explicado por el aumento del precio de los elementos de aleación, principalmente del níquel [2, 19, 20].

2.2. Aceros Inoxidable Dúplex

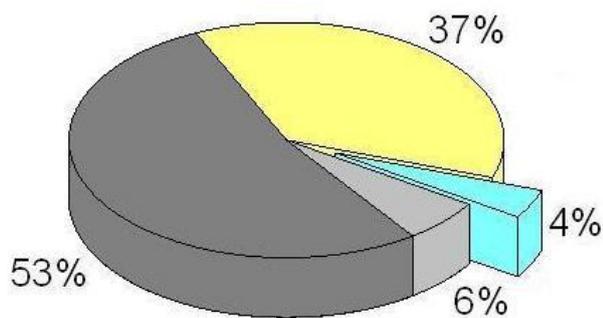
Los aceros inoxidable dúplex (DSS, *por sus siglas en inglés*) pueden definirse como una familia de aceros que se caracteriza por tener una microestructura constituida por dos fases: austenita (γ -Fe, FCC) y ferrita (α -Fe, BCC), donde el número de contornos de grano γ/γ y α/α son aproximadamente iguales y cuya suma es similar al número de interfaces γ/α [21]. En la práctica, el término dúplex se refiere a aleaciones en las cuales tanto la ferrita como la austenita están presentes en volúmenes relativamente grandes y en fracciones aproximadamente iguales (no menos del 30% de cada una) [1, 2]. El balance óptimo entre las fases varía según el fabricante, siendo común encontrar fracciones de austenita entre 45 y 60%. Las proporciones exactas de ferrita y austenita son definidas controlando tanto la composición química como el tratamiento térmico [1, 22].



Año 2004



Año 2007



Año 2020

Figura 2.1. Evolución de la producción de aceros inoxidables [23].

En la Tabla 2.2 se presentan las composiciones químicas típicas de algunos aceros inoxidables dúplex así como los valores característicos del número de resistencia equivalente a la corrosión por picadura (PREN, *pitting resistance*

equivalent number) [24]. En general, se acepta que en cuanto mayor sea el valor del PREN mejor serán las propiedades frente a la corrosión de los DSS [1].

El PREN se calcula teniendo en cuenta el contenido de elementos esenciales De acuerdo con la siguiente relación [25]:

$$\text{PREN} = \text{wt\%Cr} + 3,3 (\text{wt\%Mo} + 0,05 \text{ wt\%W}) + 16 (\text{wt\%N}) \quad 2.1$$

Tabla 2.2. Composición química típica de algunos aceros inoxidable dúplex [23]

Familia	Designación USA	Cr	Mo	Ni	Mn	Cu	N	Otros	PREN
Dúplex Estándar	S 32304	23	0	4	1	-	0,13	-	25
	S 32205	22	3	6	1	-	0,17	-	35
	S 32750	25	3,5	7	1	-	0,27	-	41
	S 32760	25	3,8	7	1	0,7	0,27	0,7 W	42
	S 32520	25	3,5	7	1	1,5	0,25	-	41
Nuevos Dúplex	31500	18,5	2,7	5	1	-	0,1	-	29
	32101	21	0	1,5	5	-	0,2	-	24
	32001	20	0,3	1,7	5	0,3	0,15	-	23
	32003	20	1,7	3,5	2	-	0,15	-	28
	31260	27	3	7	1	0,5	0,16	0,3 W	39
	39274	25	3	7	1	0,6	0,27	2 W	39
	32906	29	2	6	1	-	0,4	-	42
32707	27	5	6,5	1	-	0,4	-	49	

Los DSS tienen ventajas comparativas en relación con los aceros inoxidable austeníticos, entre las cuales se pueden mencionar: mayor resistencia mecánica, mayor resistencia a la corrosión y menor precio, debido principalmente al menor contenido de níquel en la aleación [2]. Comparados con los aceros inoxidable ferríticos, los DSS tienen una resistencia a la corrosión similar y exhiben una mayor tenacidad [4]. En general, los aceros que tienen ferrita como fase predominante tienen una excelente resistencia a la corrosión debido a la alta solubilidad del Cr en dicha fase.

Estas características explican el creciente uso de este tipo de aceros en aplicaciones industriales diversas como en la industria del petróleo, química, papelera y en aplicaciones relacionadas con la generación de energía eléctrica. Debido a su alta resistencia a la corrosión y a la corrosión-erosión, estas aleaciones pueden ser usadas en bombas para gas combustible o en plantas

de desulfurización [24]. Los DSS pueden usarse en ambientes donde, debido a la corrosión bajo tensión, los aceros inoxidable austeníticos son inapropiados [26, 27], sin embargo, exhiben menor resistencia a la corrosión bajo tensión que los aceros inoxidable ferríticos [15]. Adicionalmente, los aceros inoxidable dúplex presentan una mayor soldabilidad debido, principalmente, a la reducción del contenido de carbono y al incremento del contenido de nitrógeno [2]; ejerciendo un control efectivo sobre el contenido de nitrógeno se consigue no solo aumentar la resistencia a la corrosión sino también estabilizar la estructura dúplex a altas temperaturas, particularmente en la zona afectada por el calor (ZTA) de las soldaduras [18]. Este tipo de aceros puede soldarse en prácticamente todos los espesores [15].

Con el fin de aumentar la resistencia a la corrosión localizada se han desarrollado, desde hace algunos años, los aceros inoxidable súper dúplex. La principal diferencia entre los grados dúplex y súper dúplex se refiere a los mayores contenidos de Cr, Ni, Mo y N encontrados en estos últimos. Adicionalmente, los aceros inoxidable súper dúplex contienen pequeñas cantidades de otros elementos, que típicamente no se encuentran en los grados dúplex, como W y Cu [5]. Estos aceros presentan una mayor resistencia a la corrosión por picadura debida, básicamente, al incremento de elementos de aleación como cromo, molibdeno y nitrógeno. Es importante anotar, que con el fin de mantener el balance microestructural entre ferrita y austenita es necesario aumentar el contenido de elementos estabilizadores de la austenita, como el níquel [13]. Los aceros inoxidable súper dúplex (SDSS, *por sus siglas en inglés*) se caracterizan por tener una resistencia equivalente a la corrosión por picadura (PREN) mayor que 40 [1]. Como se mencionó anteriormente, un incremento en el valor del PREN sugiere mejores propiedades frente a la corrosión. Este tipo de aceros se desarrolló especialmente para ser usado en la industria papelera y en aplicaciones que envuelven agua de mar, así como en industrias químicas y petroquímicas en donde se requieren altas resistencias mecánicas y elevadas resistencias a la corrosión en ambientes extremadamente agresivos como ambientes ácidos que contienen cloruros. Esta familia de aceros está siendo usada con mucho éxito en ambientes que contienen iones de la familia VIIA de la Tabla periódica como cloro, flúor y

bromo principalmente, donde la corrosión por picadura es el principal motivo de falla de los componentes [18].

2.3. Tipos de DSS

Los aceros inoxidable dúplex pueden agruparse en familias en función de su comportamiento frente a la corrosión, el cual está determinado por el contenido de elementos de aleación. En general, la designación está dada por 4 dígitos, los dos primeros representan el contenido de cromo y los dos últimos dígitos indican el contenido de níquel. A continuación se presenta una clasificación de los DSS [1, 2].

- 2.3.1. De baja aleación: Tienen bajo costo y no presentan molibdeno en su composición ($23\text{Cr} - 4\text{Ni} - 0,1\text{N}$). Fueron desarrollados para reemplazar a los aceros AISI 304 y 316 en aplicaciones estructurales donde se presenta corrosión bajo tensión. Exhiben un valor PREN de 25.
- 2.3.2. De media aleación o estándar: Este tipo es el más popular y menos costoso entre la familia de DSS; presentan una resistencia a la corrosión intermedia entre la exhibida por el acero AISI 316 y el acero inoxidable super-austenítico ($6\%\text{Mo} + \text{N}$). El valor de PREN se encuentra entre 30 y 35. La composición química de los DSS estándar es $22\text{Cr} - 5\text{Ni} - 3\text{Mo} - 0,17\text{N}$.
- 2.3.3. De alta aleación: Contienen aproximadamente 25% de cromo (24-27%) y porcentajes variables de molibdeno y nitrógeno, así como cobre y tungsteno como elementos de aleación. Presentan valores de PREN entre 35 y 39.
- 2.3.4. Súper Dúplex: La composición química típica es $25\text{Cr} - 7\text{Ni} - 3,7\text{Mo} - 0,27\text{N}$ y presentan valores de PREN mayores que 40. Presentan el mismo contenido de cromo que los DSS de alta aleación con mayores porcentajes de molibdeno y nitrógeno.
- 2.3.5. Hiper Dúplex: Los aceros hiper dúplex han sido desarrollados para aumentar el tiempo en servicio en aplicaciones de corrosión severa, como por ejemplo en intercambiadores de calor. El acero SAF3207 HD ($32\text{Cr} - 7\text{Ni}$) tiene un valor PREN mínimo de 50 y una mayor resistencia

mecánica, comparado con el acero SAF2507 se observa un incremento aproximado del 20% en la resistencia.

2.4. Metalurgia de los DSS

La estructura bifásica presente en los DSS es producida por un balance exacto entre los elementos estabilizadores de la austenita (Ni, Mn, C y N) y los elementos estabilizadores de la ferrita (Cr, Mo, Ti, Nb, Si, Al). El sistema Fe-Cr-Ni ha sido estudiado mediante diagramas de fase ternarios para isothermas a diversas temperaturas [28], sin embargo, en la práctica es más conveniente usar sistemas pseudo-binarios para contenidos fijos de hierro como los mostrados en la Figura 2.2. Puede observarse que aleaciones ricas en cromo solidifican con una estructura ferrítica y las aleaciones con un alto contenido de níquel solidifican de forma austenítica. De acuerdo con la composición química del acero SAF 2507, el contenido de hierro aproximado es 63% en peso, por lo tanto el diagrama más adecuado para el estudio de la aleación es el que tiene un valor fijo de 60% de Fe. Según el diagrama, el primer sólido que se forma durante el enfriamiento del material puede ser ferrita o austenita dependiendo de la composición exacta de la aleación y de su posición en relación al punto pseudo-eutético. Si la fase que se forma es la ferrita, ésta será rica en cromo y pobre en níquel con relación a la composición nominal de la aleación y a la composición pseudo-eutética. El cromo será absorbido por el sólido que se está formando y el líquido circundante se verá enriquecido en níquel, así el líquido remanente alcanzará una composición casi pseudo-eutética. En forma análoga, si la composición química de la aleación está del lado austenítico con relación al punto pseudo-eutético, durante el enfriamiento la primera fase a ser formada será la austenita, ésta será rica en níquel y pobre en cromo y el líquido remanente tendrá una composición química próxima a la del pseudo-eutético. Así pues, el último líquido a solidificar tendrá una composición próxima a la composición eutética dando como resultado una estructura dúplex [29].

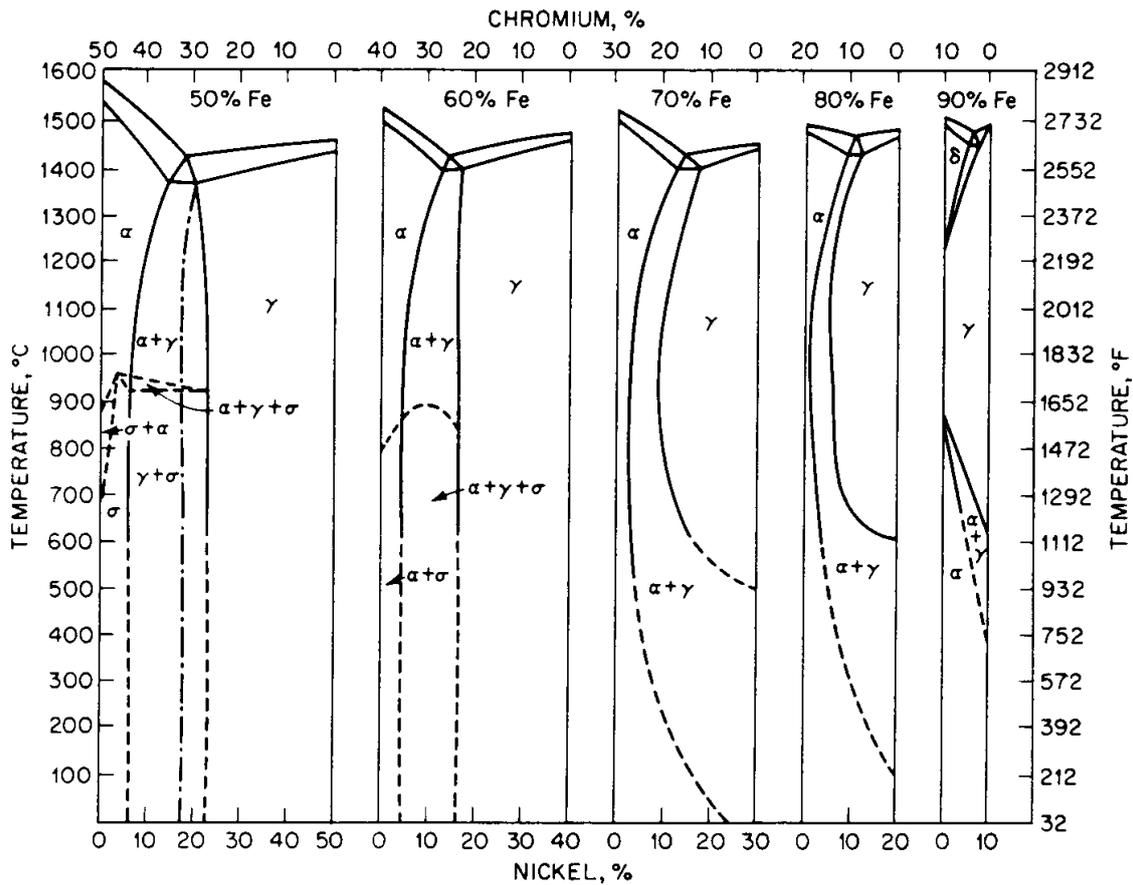


Figura 2.2. Diagrama pseudo-binario Fe-Cr-Ni [30].

Los diagramas de fase pseudo-binarios Fe-Cr-Ni no permiten determinar la cantidad exacta de las fases formadas puesto que no tienen en cuenta la presencia de otros elementos (C, Mn, Si, Mo, Nb, N), que como se mencionó inicialmente, tienen efecto sobre la estabilización de la austenita y la ferrita. La eficiencia relativa de los elementos para estabilizar la ferrita, se compara con la eficiencia del cromo y se expresa en términos del cromo equivalente (Cr_{equiv}), un valor igual a la unidad indica que el elemento tiene la misma eficiencia que el cromo en la estabilización de la ferrita. De igual forma, los elementos que estabilizan la austenita son expresados en términos del níquel equivalente (Ni_{equiv}). A partir de observaciones experimentales se determinó la relación entre la composición química y las fracciones de ferrita y austenita presentes en la microestructura, lo que dio lugar a diagramas que relacionan el contenido de cromo y níquel equivalentes con la microestructura. El primer diagrama fue desarrollado por Schaeffler en 1949 para predecir la microestructura final de metales soldados con electrodo revestido a partir de los parámetros de cromo y níquel equivalente [31], De acuerdo con las siguientes expresiones:

$$Cr_{equiv} = wt\%Cr + wt\%Mo + 1,5 wt\%Si + 0,5 wt\%Nb \quad 2.2$$

$$Ni_{equiv} = wt\%Ni + 30 wt\%C + 0,5 wt\%Mn \quad 2.3$$

En la Figura 2.3 se presenta el diagrama propuesto por Schaeffler.

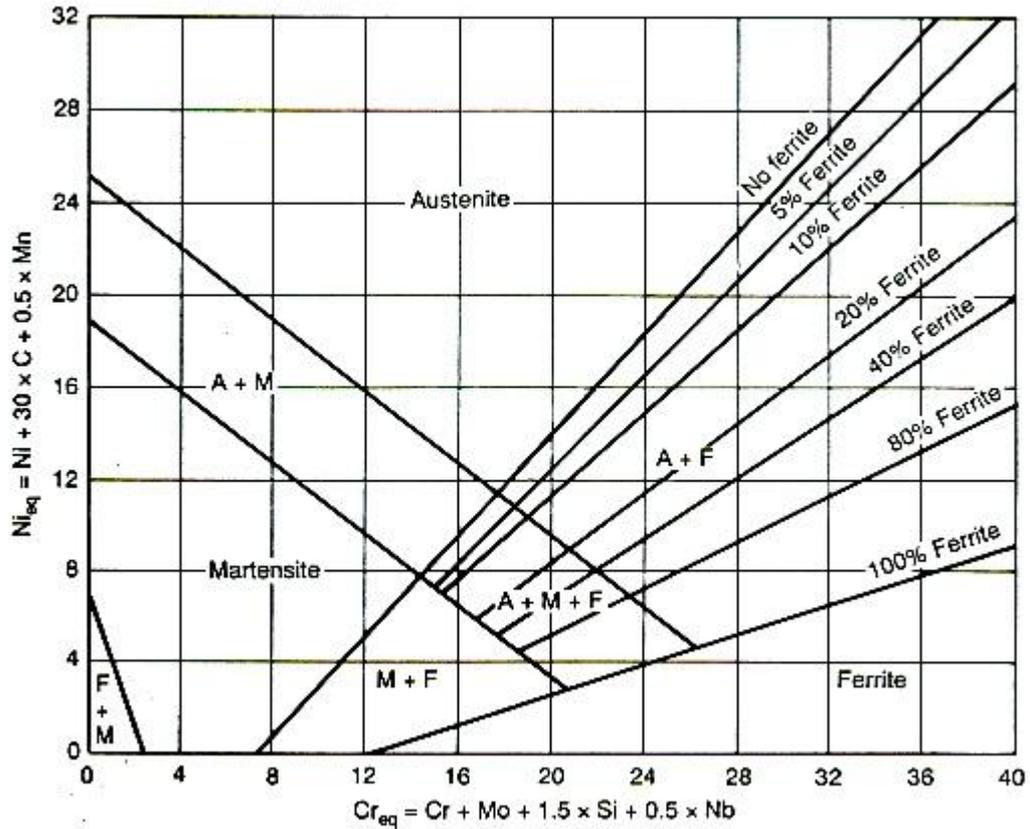


Figura 2.3. Diagrama de Schaeffler [31].

Este diagrama fue posteriormente modificado por DeLong en 1974 para incorporar el efecto del nitrógeno en la estabilización de la austenita [32], el diagrama de DeLong se presenta en la Figura 2.4.

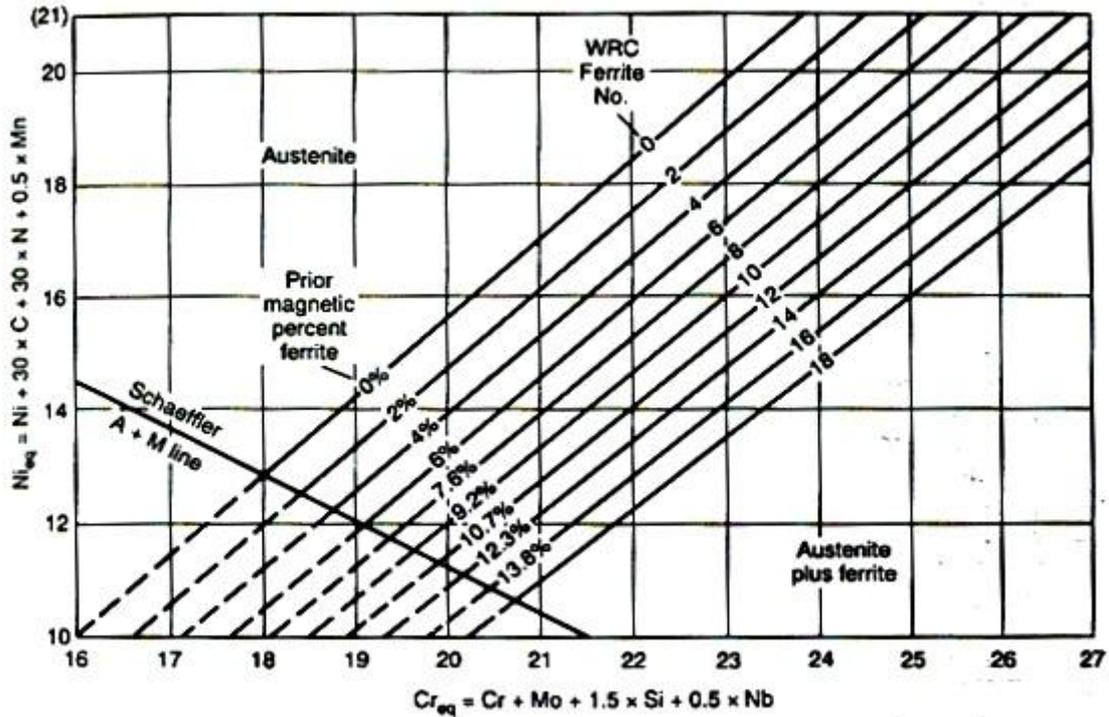


Figura 2.4. Diagrama de DeLong [32].

El análisis de estos diagramas permite evidenciar que la clave para la obtención de una estructura dúplex está dada por el equilibrio entre los elementos de aleación y es necesario un balance exacto entre los elementos estabilizadores tanto de la ferrita como de la austenita. Sin embargo, el uso de elementos de aleación no se restringe solamente al efecto sobre la microestructura sino también al incremento de las propiedades del material. El efecto de los principales elementos de aleación usados en los aceros inoxidables súper dúplex se presenta a continuación:

- Cromo: Promueve la formación y estabilización de la ferrita; las aleaciones hierro–cromo presentan estructura BCC. El cromo es uno de los principales elementos de aleación en los aceros inoxidables debido a la fina película de óxido pasivante (Cr_2O_3) que se forma sobre la superficie metálica y que es responsable por la alta resistencia a la corrosión que exhiben estos materiales [1, 13]. Un contenido mínimo de 12% es necesario para que el óxido protector sea estable y capaz de proteger al acero en diversos ambientes químicos [33]. Sin embargo, el efecto benéfico del cromo se ve limitado por la precipitación de fases intermetálicas, tales como la fase σ

que reduce tanto la resistencia a la corrosión como la tenacidad del material. En los DSS el contenido mínimo de cromo es de 20% [34].

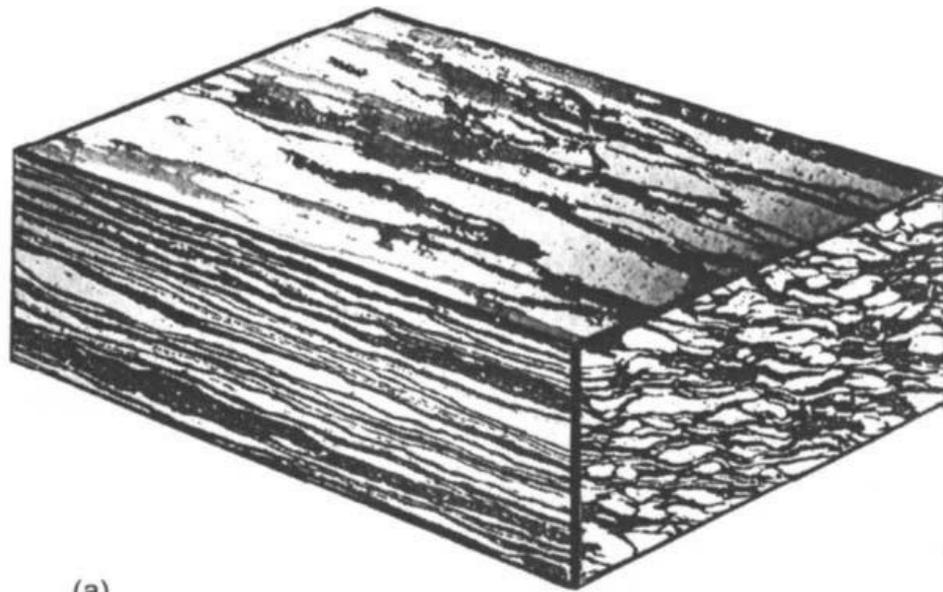
- Molibdeno: Al igual que el cromo el molibdeno estabiliza la ferrita. Este elemento aumenta la dureza del material y la resistencia a la corrosión por picadura, por rendija y bajo tensión (SCC) [1]. El contenido de molibdeno debe ser controlado puesto que las propiedades mecánicas pueden verse afectadas por la precipitación de la fase χ [35]. Un porcentaje de al menos 3% y máximo 4% es recomendado para evitar la corrosión por rendija en agua de mar a alta temperatura [1].
- Níquel: Este elemento es un fuerte formador y estabilizador de austenita; el níquel promueve el cambio de estructura cristalina de BCC a FCC. Su composición es ajustada junto con el nitrógeno para contrarrestar el efecto ferritizante del cromo y el molibdeno [35] y mantener el balance ferrita/austenita en los DSS. Un exceso de níquel puede promover la precipitación de la fase σ debido al incremento de elementos ferritizantes (Cr, Mo) en la matriz ferrítica, de igual forma, puede aumentar la precipitación de fases intermetálicas en el intervalo entre 650 y 950°C que pueden causar la fragilización del material. Por otra parte, bajos porcentajes de níquel pueden ocasionar una alta fracción volumétrica de ferrita en la microestructura lo que disminuye tanto la resistencia a la corrosión como la tenacidad del material. El níquel tiene un efecto significativo sobre la formación de fases secundarias y las propiedades del material por lo que su adición debe ser controlada cuidadosamente [36-38]. Generalmente, el contenido de níquel en los DSS varía entre 4 y 7%.
- Nitrógeno: Este elemento estabiliza la austenita y aumenta el tiempo necesario para la precipitación de compuestos intermetálicos indeseables, lo que genera un aumento en la soldabilidad del material [34]. El nitrógeno aumenta la resistencia mecánica por un mecanismo de endurecimiento por solución sólida intersticial sin correr el riesgo de cualquier tipo de sensibilización del material que conlleve a corrosión intergranular (como ocurre con el carbono) [1]. El nitrógeno incrementa la resistencia a la corrosión localizada tanto por picadura como por rendija. En la actualidad el nitrógeno es esencial en los DSS para incrementar el contenido de austenita, disminuir la segregación de cromo y molibdeno y para aumentar

la resistencia a la corrosión de la fase austenítica. Se ha observado experimentalmente que el contenido de nitrógeno tiene una mayor incidencia sobre la proporción de las fases que el contenido de cromo y molibdeno. La adición de 0,25%N a una aleación con 25%Cr produce una fracción en volumen de ferrita de aproximadamente 50% a 1250°C mientras que, para la misma temperatura, una adición de 0,18%N produce una fracción en volumen cercana al 80% [17].

- **Manganeso:** Este elemento aumenta la resistencia a la abrasión y las propiedades mecánicas sin perjudicar la ductilidad del material. El manganeso actúa como estabilizador de la austenita y anula el efecto de las impurezas, principalmente oxígeno y azufre [35, 39]. La adición combinada de Mn y N en los DSS mejora la resistencia a la corrosión por picadura [22].
- **Tungsteno:** Este elemento genera un aumento en la resistencia a la corrosión localizada y disminuye la corriente de pasivación del material [40, 41], en general se emplea en porcentajes inferiores a 2%. El tungsteno incrementa la formación de compuestos intermetálicos en el intervalo entre 700 y 1000°C, así como la formación de austenita secundaria en el metal de soldadura. Adicionalmente, se ha encontrado un incremento en la cinética de formación de la fase chi en aceros DSS que contienen W [22, 40].
- **Cobre:** Incrementa la resistencia a la corrosión en ciertos ambientes ácidos [34, 39].

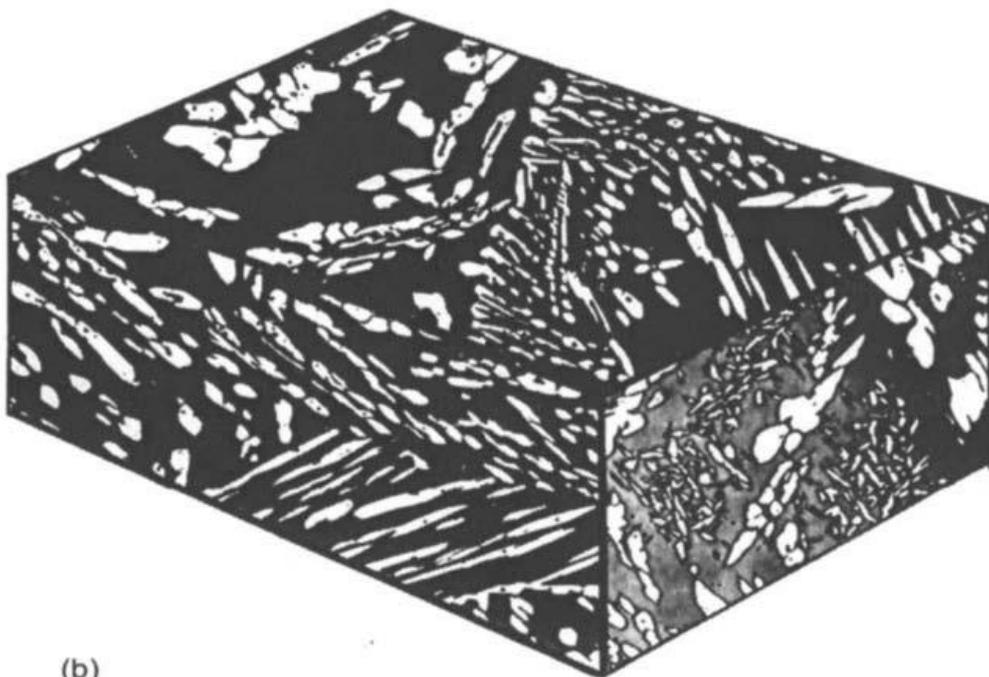
2.5. Microestructura

Desde el punto de vista microestructural los aceros inoxidable dúplex se caracterizan por presentar una estructura bifásica constituida por, aproximadamente, 50% en volumen de islas de austenita (FCC) dentro de granos de ferrita (BCC). En la Figura 2.5 se observa la estructura típica de los aceros inoxidable dúplex tanto para un material laminado cuanto para uno fundido. La fase clara corresponde a la austenita y la fase oscura a la ferrita.



(a)

100 μm



(b)

400 μm

Figura 2.5. Estructura típica de un acero inoxidable dúplex. La Figura a) muestra la microestructura para el material laminado en caliente mientras que en la Figura b) se observa la estructura del material fundido. La fase clara corresponde a la austenita y la fase oscura a la ferrita [22].

La proporción de las fases y su respectiva composición química depende tanto de la composición química de la aleación así como de la temperatura de recocido [22]. El tratamiento térmico determina no sólo las fracciones volumétricas de las fases principales sino también la precipitación de fases secundarias. En la Figura 2.6 se presenta la variación del contenido de ferrita en función de la temperatura de recocido para diversos aceros inoxidable dúplex.

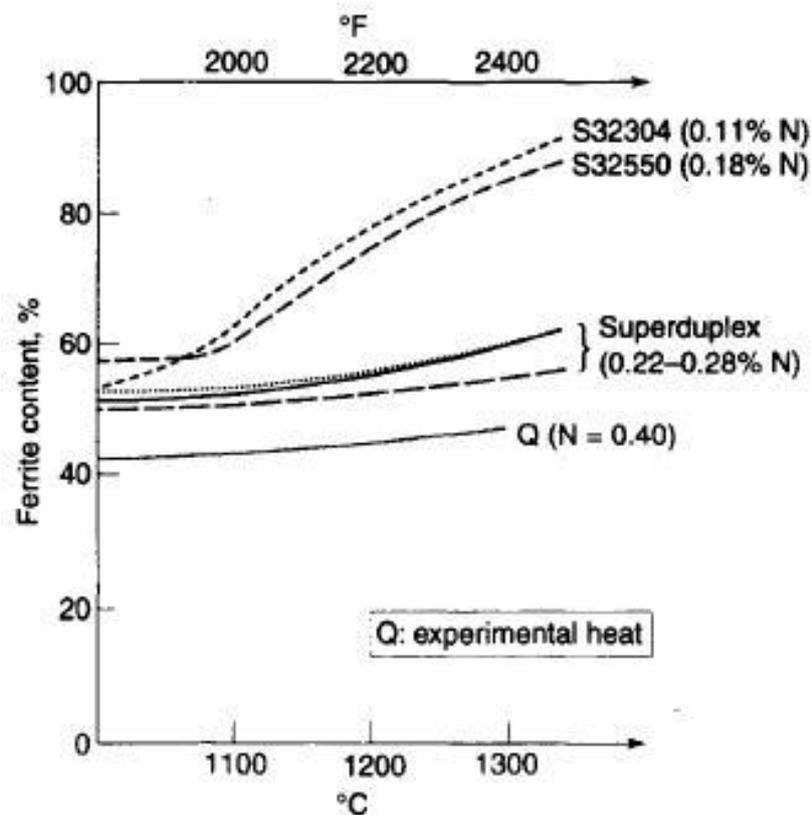


Figura 2.6. Variación del contenido de ferrita con la temperatura para diversos aceros inoxidable dúplex [17].

Numerosos cambios estructurales pueden ocurrir en los aceros inoxidable dúplex cuando son sometidos a tratamientos térmicos. Todos los aceros inoxidable dúplex solidifican en forma ferrítica [1, 2, 22], una vez solidificados comienza la transformación en estado sólido de parte de la ferrita a austenita dando como resultado la estructura dúplex definida anteriormente [1]. Esta transformación es reversible, de tal forma que un incremento de la temperatura, por ejemplo de 1050 a 1300°C, produce un aumento en el contenido de ferrita. Adicionalmente, con el aumento de la temperatura la ferrita se enriquece en

elementos intersticiales como carbono y nitrógeno. Durante el tratamiento térmico de los aceros inoxidable dúplex se puede presentar la precipitación de segundas fases indeseables en el intervalo de temperatura entre 300 y 1000°C. Esto se debe principalmente a la inestabilidad de la ferrita [2]; en esta fase la tasa de difusión de los elementos de aleación es hasta 100 veces mayor que en la austenita debido básicamente a que la estructura cristalina BCC de la ferrita es menos compacta. Por otra parte, en este tipo de aceros la ferrita está enriquecida en Cr y Mo, elementos que son conocidos por promover la formación de fases intermetálicas; la probabilidad de precipitación de estas fases durante el tratamiento térmico se incrementa si se tiene en cuenta que, en la ferrita, la solubilidad de los elementos de aleación decrece con la disminución de la temperatura [22].

Las siguientes fases han sido observadas en los aceros inoxidable dúplex: fase sigma (σ), nitruro de cromo (Cr_2N , CrN), austenita secundaria (γ_2), fase chi (χ), fase R, fase π , fase τ , precipitados ricos en cobre (ϵ) y carburos tipo M_7C_3 y M_{23}C_6 [2, 18]. En la Figura 2.7 se presenta el diagrama Temperatura-Tiempo-Transformación (TTT) para un acero SAF 2507 tratado térmicamente a 1060°C; este diagrama muestra las curvas C para los precipitados encontrados [2, 42].

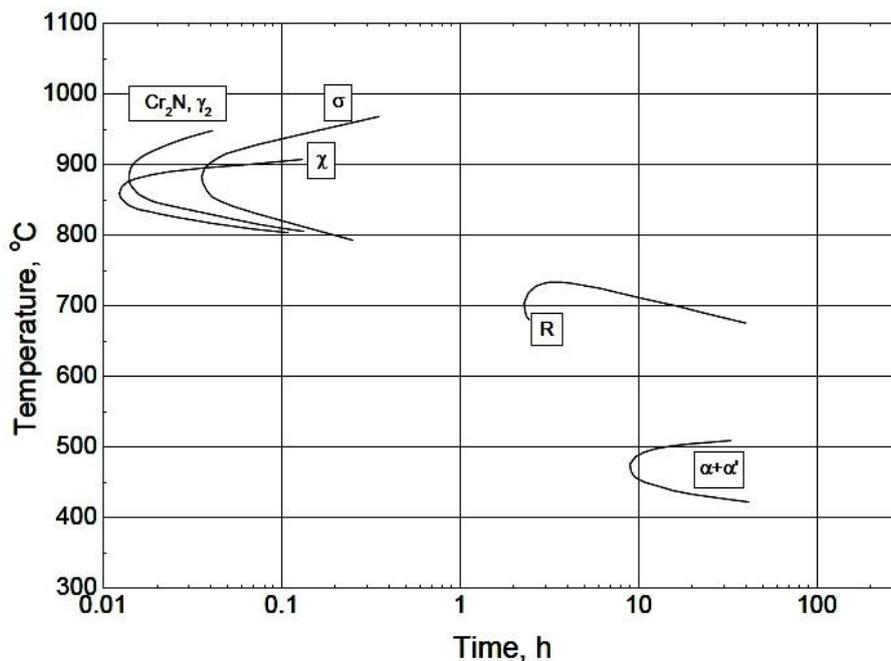


Figura 2.7. Diagrama TTT para precipitados observados en el acero SAF 2507.

Las curvas indican una fracción volumétrica de precipitados de 1% [2].

Puede observarse la ausencia de carburos, adicionalmente se observa que la fase x se produce a temperaturas y tiempos menores que la fase σ . La forma de la curva C para la fase R indica que esta fase es inestable después de largos periodos de envejecimiento [2]. Se estima que entre los mencionados anteriormente la fase σ es el precipitado que tiene mayor importancia, puesto que afecta directamente las propiedades mecánicas y el comportamiento frente a la corrosión, adicionalmente, es frecuente encontrar una alta fracción volumétrica en la microestructura [42].

A continuación se expondrán las condiciones termodinámicas sobre las cuales se produce la precipitación de cada fase:

2.5.1. Fase Sigma (σ)

La fase σ se encuentra en un gran número de aceros inoxidable dúplex [43-46]; la precipitación de esta fase generalmente ocurre a temperaturas entre 650 y 1000°C y se produce en los puntos triples o en los límites entre las fases austenita/ferrita. Su presencia genera una disminución de la ductilidad del material tanto en caliente como a temperatura ambiente [43, 46] puesto que se trata de un precipitado duro rico en cromo y molibdeno, así mismo disminuye la resistencia a la corrosión [22].

La precipitación de fase σ es favorecida por el incremento del contenido de cromo y molibdeno, estos elementos aumentan no solo la tasa de precipitación sino también la fracción volumétrica de fase sigma en la microestructura [22]. El molibdeno adicionalmente incrementa el rango de estabilidad termodinámica de este intermetálico hasta altas temperaturas [2]. Se ha determinado por análisis químico cuantitativo que la fase σ presenta un enriquecimiento en Cr, Mo y Si [46], y que estos elementos (junto con el Mn) favorecen la formación de dicha fase [47-49]. Teniendo en cuenta que los aceros inoxidable súper dúplex tienen un alto porcentaje de estos elementos, se hace necesario un rápido enfriamiento para evitar la precipitación de esta fase [42]. Experimentalmente se ha determinado que a medida que se aumenta la concentración de níquel, la cinética de precipitación de la fase σ se acelera, sin embargo, la fracción volumétrica de equilibrio disminuye [42, 46]. Esto puede explicarse en términos de la reducción de la ferrita delta en la microestructura generada por el

aumento del níquel (estabilizador de la austenita), lo que conlleva a un incremento en la concentración de elementos estabilizadores de la fase sigma (Cr, Mo) en la matriz ferrítica, aumentando de esta forma la fuerza motriz para la precipitación [18, 22]. La presencia de la fase sigma también es afectada por la temperatura del tratamiento térmico, se ha determinado que un tratamiento térmico de solubilización a alta temperatura (1050-1300°C) produce un incremento en la concentración de ferrita [22] y consecuentemente, una mayor cantidad de elementos como Cr y Mo pueden acomodarse en la solución sólida sustitucional, dificultando la precipitación de la fase sigma durante el enfriamiento [18, 42]. La tasa de enfriamiento es un factor primordial, investigaciones teóricas y experimentales realizadas en un acero SAF 2507 han demostrado que la tasa crítica de enfriamiento para formar 1% de fase σ es $0,4 \text{ K s}^{-1}$ cuando una temperatura de solubilización de 1060°C es usada [42]. Así pues, la precipitación de fase σ puede evitarse durante el enfriamiento desde altas temperaturas de solubilización, sin embargo, este proceso puede favorecer la precipitación de nitruros (Cr_2N), lo que dificulta el tratamiento térmico de aceros inoxidables dúplex aleados con nitrógeno.

2.5.2. Nitruros de Cromo

El nitrógeno se adiciona en los DSS para estabilizar la austenita y mejorar la resistencia tanto mecánica como a la corrosión por picadura. Con el incremento del uso del nitrógeno como elemento de aleación en los DSS, la precipitación de nitruros a alta temperatura adquiere mayor relevancia. Por encima de la temperatura de solubilización (aproximadamente 1040°C) la fracción volumétrica de la ferrita aumenta, en dichas temperaturas la solubilidad del nitrógeno en la ferrita es alto, sin embargo, durante el enfriamiento la solubilidad disminuye dando lugar a una sobresaturación de nitrógeno en la ferrita, lo que conlleva la precipitación intergranular de Cr_2N [22]. La precipitación de este tipo de nitruros es más probable después de tratamientos de solubilización a altas temperaturas y éstos se forman rápidamente inclusive si se realiza un temple [2, 42, 49]. Los efectos de la precipitación de nitruros sobre las propiedades mecánicas y químicas del material son similares a los generados por la precipitación de la fase sigma; una disminución de la resistencia a la corrosión puede esperarse puesto que la precipitación de Cr_2N

provoca un empobrecimiento de cromo en los contornos de grano y en los propios granos de ferrita.

2.5.3. Austenita Secundaria

La austenita secundaria (γ_2) puede formarse relativamente rápido y por diferentes mecanismos dependiendo de la temperatura. La descomposición de la ferrita a austenita puede ocurrir en un amplio intervalo de temperaturas [43, 46]. Por debajo de 650°C aproximadamente, γ_2 tiene una composición similar a la de la ferrita circundante y precipita isotérmicamente, lo que sugiere un proceso de transformación no difusional con características similares a la transformación martensítica [50]. A temperaturas entre 650 y 800°C donde el proceso difusivo es más rápido, la austenita precipita con una estructura tipo Widmanstätten [43]. En este intervalo de temperatura, la austenita secundaria presenta una relación de orientación tipo Kurdjumov-Sachs y su formación se produce por un proceso difusivo puesto en evidencia por el enriquecimiento en níquel de la fase formada cuando se compara con la matriz ferrítica [42]. Adicionalmente, los contenidos de cromo y nitrógeno son sustancialmente menores que los encontrados en la austenita primaria [51]. En el intervalo entre 700 y 900°C puede tener lugar la reacción eutéctode $\delta \rightarrow \sigma + \gamma_2$, esta reacción es facilitada por una rápida difusión en las interfaces δ/γ y frecuentemente da como resultado una típica estructura eutéctode compuesta por fase sigma y austenita secundaria precipitada en los bordes de grano de la ferrita pre-existente [42].

2.5.4. Fase Chi (χ)

Al igual que la fase σ , la fase χ se forma en el intervalo de temperatura entre 700 y 900°C (aunque en cantidades mucho menores), precipita en la interface δ/γ y crece al interior de los granos de ferrita. Sin embargo, la nariz de la curva C de esta fase aparece, generalmente, a temperaturas menores que las observadas para la fase sigma. Por ejemplo, para el acero SAF 2507 la temperatura de transformación es 850°C, que es aproximadamente 75°C menos que la observada para la transformación de la fase σ para esta misma aleación [2]. De igual manera, se ha observado que la precipitación de la fase χ

se ve favorecida por el enriquecimiento de la ferrita con elementos formadores de compuestos intermetálicos durante largas exposiciones a temperaturas relativamente bajas, como por ejemplo 700°C [43]. La fase x tiene efectos adversos sobre la tenacidad y la resistencia a la corrosión, sin embargo, es difícil estudiar su efecto individualmente debido a que esta fase, a menudo, coexiste con la fase sigma. La fase x puede ser identificada por análisis EDX, se ha encontrado experimentalmente que esta fase tiene una composición aproximada de 50%Fe, 25%Cr y 20%Mo [52]. Aceros inoxidable dúplex con mayores contenidos de molibdeno, presentan una fase x rica en Cr y Mo, lo que genera un empobrecimiento de estos elementos en las áreas circundantes al precipitado por lo que es de esperarse una disminución considerable de la resistencia a la corrosión del material.

2.5.5. Fases R , π y τ

Pequeñas proporciones de fase R (Fe_2Mo) precipitan en el intervalo de temperaturas entre 550 y 650°C después de varias horas de exposición [17]. La fase R es un compuesto intermetálico rico en molibdeno que puede formarse al interior de los granos o de forma intragranular [53, 54], la presencia de esta fase reduce la resistencia a la corrosión por picadura y la tenacidad del material [55].

Los nitruros tipo π ($\text{Fe}_7\text{Mo}_{13}\text{N}_4$) han sido encontrados en aceros dúplex soldados del tipo 22Cr-8Ni-3Mo después de ser tratados isotérmicamente a 600°C durante varias horas [55]. La fase π tiene una estructura cristalina cúbica y precipita intragranularmente y al igual que la fase R disminuye la resistencia a la corrosión y la tenacidad del material. Se determinó que la fase π tiene una composición aproximada de 28%Fe, 35%Cr, 3%Ni y 34%Mo, lo que indica que la fórmula propuesta $\text{Fe}_7\text{Mo}_{13}\text{N}_4$ es tan solo una aproximación.

Finalmente, en tratamientos térmicos prolongados en el intervalo de temperatura entre 550 y 650°C se ha encontrado que puede producirse la precipitación de la fase τ en los contornos δ/δ [53].

2.5.6. Carburos

En los aceros inoxidable dúplex con contenidos de carbono relativamente altos, se pueden encontrar carburos precipitados, tanto del tipo M_7C_3 como del tipo $M_{23}C_6$. La precipitación de los carburos ha sido observada en temperaturas definidas, así en el intervalo de temperatura entre 950 y 1050°C se forma el carburo M_7C_3 ; por su parte, el carburo $M_{23}C_6$ se forma a temperaturas inferiores a 950°C [43, 50, 56]. Estos carburos precipitan preferencialmente en la interface δ/γ [50], sin embargo, también han sido observados en los contornos δ/δ y γ/γ [52]. No obstante, debido al bajo contenido de carbono presente en los DSS de última tecnología (menos de 0,02%C) es poco probable la precipitación de carburos, por ejemplo, en el acero SAF 2507 solubilizado a 1060°C no se han observado carburos precipitados de ningún tipo [2], esto implica que en este tipo de aceros es improbable que se dé corrosión intergranular por el empobrecimiento en cromo de la matriz debido a la precipitación de carburos de cromo en los contornos de grano.

2.5.7. Precipitados ricos en cobre (ϵ)

En aceros que contienen cobre como elemento de aleación, se ha observado la precipitación de partículas ricas en cobre (ϵ), este fenómeno se explica por la sobresaturación de cobre en la ferrita que ocurre por la disminución de la solubilidad del cobre a bajas temperaturas. Una alta concentración de cobre en la ferrita conduce a la formación de precipitados ricos en cobre en los aceros ferríticos y en el constituyente ferrítico de los aceros dúplex [57]. En los aceros inoxidables el cobre se adiciona con el objetivo de aumentar la resistencia a la corrosión y promover el endurecimiento por precipitación [58].

2.6. Coeficiente de partición

Experimentalmente se ha encontrado que las composiciones químicas de la austenita y la ferrita varían en función de la temperatura. En general, se acepta que la ferrita se encuentra enriquecida en P, W, Mo, Si y Cr mientras que la austenita está enriquecida en N, Ni, Cu y Mn. La Figura 2.8 muestra la variación del coeficiente de partición (K) con la temperatura [59]. Es importante

anotar que el coeficiente de partición (K) para un dado elemento no varía significativamente en función de la composición química de la aleación (a excepción del nitrógeno) debido a que los límites de solubilidad para los elementos mencionados no son superados para las concentraciones y temperaturas usadas habitualmente en este tipo de aceros. Sin embargo, para los aceros súper dúplex se ha observado que el valor de K tiende a 1, aparentemente debido al uso de mayores temperaturas de recocido [59].

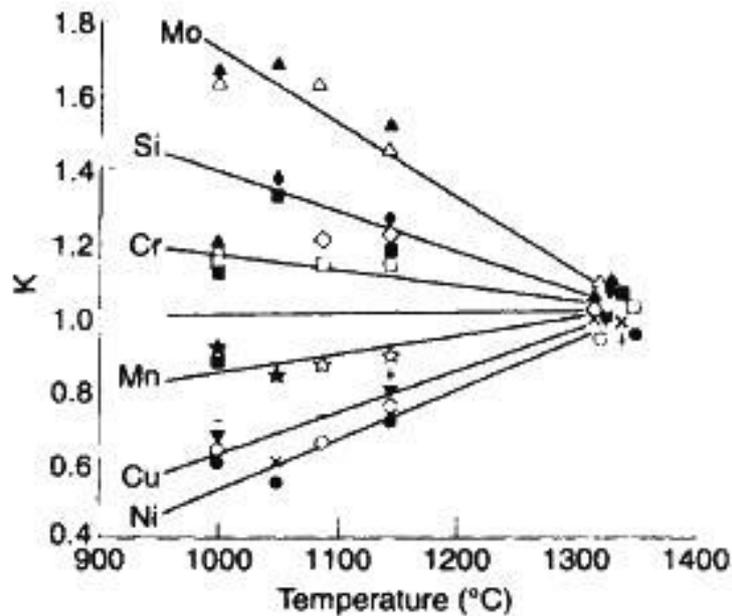


Figura 2.8. Variación del coeficiente de partición ($K = \text{ferrita/austenita}$) con la temperatura para diversos aceros inoxidable dúplex [59].

2.7. Propiedades Mecánicas

2.7.1. Resistencia a la tracción

Para el mismo contenido de elementos intersticiales se ha determinado que, usualmente, la ferrita tiene una resistencia a la tracción mayor que la austenita y que esta última presenta una mayor ductilidad. Podría esperarse que las propiedades de los aceros inoxidable dúplex, donde estas fases existen en fracciones aproximadamente iguales, estuvieran dadas por una ley lineal de mezclas. Esta suposición es aproximadamente correcta para la elongación, sin embargo, para la resistencia a la tracción la situación es más compleja puesto que esta propiedad es afectada notablemente por el tamaño de grano [2]. Se ha determinado experimentalmente que los aceros dúplex tienen, en la

práctica, una resistencia a la tracción y un límite elástico mayor que las fases que los constituyen como puede verse en la Tabla 2.3, este incremento se debe a la disminución del tamaño de grano según la relación Hall-Petch [2, 60, 61]. Adicionalmente, en aceros aleados con nitrógeno se ha observado que la austenita presenta una resistencia mecánica mayor que la ferrita, esto puede explicarse por el enriquecimiento en nitrógeno de la austenita que está dado por una mayor solubilidad de este elemento en dicha fase, lo que conlleva a un endurecimiento por solución sólida intersticial; se han encontrado porcentajes de nitrógeno en austenita hasta de 0,45 wt% donde el contenido promedio era de 0,27 wt% [62]. De igual forma se ha determinado que en este tipo de aceros y a pesar del incremento en la resistencia mecánica, ocurre una mayor deformación plástica en la austenita que en la ferrita, esto podría estar dado por la formación de tensiones residuales durante el enfriamiento de esta última [63, 64]. Por último, si se compensan los efectos del tamaño de grano y de la partición de los elementos intersticiales, la resistencia a la tracción de los DSS es controlada por la fase ferrítica [60].

Tabla 2.3 Propiedades mecánicas a temperatura ambiente de aceros inoxidables forjados y recocidos [22].

Estructura	Grado	Resistencia a la fluencia en el 0,2% de deformación MPa	Resistencia a la tensión MPa	Elongación (%)	Dureza HB	Dureza HRc
Ferrítica	S40900	205	380	20	179	-
	S44700	415	550	20	223	20
Austenítica	S31603	170	485	40	217	-
	S31254	300	650	35	223	-
Dúplex	S31200	450	690	25	293	31
	S31260	485	690	20	290	-
	S31803	450	620	25	293	31
	S32304	400	600	25	290	32
	S32550	550	760	15	302	32
	S32750	550	795	15	310	32
	S32760	550	750	25	270	-

2.7.2. Tenacidad

Los aceros inoxidable dúplex presentan una buena tenacidad conferida por la presencia de la fase austenítica. Se ha determinado que la fractura por clivaje de la ferrita es retrasada por la ductilidad de la austenita [60]. La adición de elementos de aleación disminuye la resistencia al impacto; para un acero inoxidable austenítico AISI 304 la resistencia al impacto es mayor que 300 J a temperatura ambiente mientras que para un acero súper dúplex SAF 2507 este valor llega a 230 J, a pesar de esta disminución aún puede considerarse que este valor es muy alto [2]. Se ha encontrado que la transición dúctil-frágil del DSS en estado recocido ocurre a $\leq -60^{\circ}\text{C}$ [62], lo que para la mayoría de las aplicaciones en servicio es más que suficiente.

Debido a la textura exhibida por este tipo de aceros, particularmente en la condición de laminado, puede esperarse una fuerte anisotropía de las propiedades mecánicas. Se ha encontrado que tanto la resistencia al impacto como la tenacidad a la fractura son mayores en el sentido transversal de laminación [65, 66].

La tenacidad de los aceros inoxidable dúplex depende en gran medida de la precipitación de fases secundarias [2]. Como se mencionó anteriormente, la descomposición de la ferrita que tiene lugar a temperaturas superiores a 300°C puede generar la precipitación de un gran número de fases secundarias que fragilizan el material; en el intervalo entre 600 y 900°C las fases σ , R , π y χ pueden precipitar y a temperaturas menores que 500°C tiene lugar la descomposición espinodal de la ferrita. Así pues, se hace necesario un enfriamiento suficientemente rápido desde la temperatura de solubilización para evitar la precipitación de dichas fases; se ha encontrado que para un acero SAF 2507 la tasa de enfriamiento crítica para la precipitación de 1% de fase σ es $0,4 \text{ K s}^{-1}$ [42]; es importante anotar que este acero tolera hasta un 4% de fase σ antes de alcanzar el valor crítico de 27 J de resistencia al impacto, no obstante, esta cantidad de fase σ no es permitida por la reducción de la resistencia a la corrosión [2].

2.8. Fragilización por hidrógeno

2.8.1. Generalidades

Los materiales expuestos a ambientes hidrogenados pueden exhibir un deterioro en sus propiedades mecánicas. La fragilización por hidrógeno relaciona todos los procesos que conducen a la degradación de los materiales por la interacción del hidrógeno con su estructura.

El comportamiento de un material en un ambiente que contiene hidrógeno depende de la interacción de este elemento con la microestructura del material. Debido a su alta movilidad el hidrógeno puede difundir a través de la red e interactuar con los defectos presentes en ésta: precipitados, inclusiones, bordes de grano, entre otros [67]. Si el hidrógeno está presente en el material éste se desplazará hacia zonas de mayor concentración de esfuerzos de tracción, debido a un aumento de la solubilidad en dichas regiones [68].

En general, el intercambio de hidrógeno entre el metal y el medio puede darse como intercambio con un electrolito acuoso o con una fase gaseosa. En el primer caso el hidrógeno proviene del agua, cuando el hierro o el acero se encuentra en contacto con un electrolito acuoso se produce hidrógeno atómico debido a la siguiente reacción:



El hidrógeno atómico puede recombinarse o desprenderse como hidrógeno molecular, o bien ingresar al interior del metal. Cuando el intercambio entre el metal y el medio es en fase gaseosa la fuente es, en general, el hidrógeno molecular [69].

2.8.2. Difusividad del hidrógeno

La fuerza impulsora para la difusión del hidrógeno es un gradiente en el potencial químico generado por una diferencia en la concentración de hidrógeno en la red o por un gradiente en la componente hidrostática del campo elástico de tensiones. La fuerza impulsora puede provenir también por la presencia de un campo eléctrico o por un gradiente de temperatura [67].

El hidrógeno difunde desde la región de mayor potencial químico hacia la zona de menor potencial químico, la difusión tendrá lugar hasta el momento en que los potenciales sean iguales de tal forma que se alcance el equilibrio. El flujo será proporcional al gradiente de concentración de hidrógeno a través de una constante que se denomina coeficiente de difusión, D . La variación de la difusividad con la temperatura puede expresarse de acuerdo a una ecuación del tipo Arrhenius, como expresado en 2.5:

$$D = D_0 e^{-\frac{Q}{RT}} \quad 2.5$$

donde D_0 : término pre-exponencial, Q : energía de activación, R : constante universal de los gases, T : temperatura absoluta

2.8.3. Atrapamiento de hidrógeno

El hidrógeno es un átomo que por su tamaño puede alojarse en los intersticios de la red cristalina del hierro, sin embargo, en el metal existen regiones de mayor afinidad para la acumulación del hidrógeno que los sitios intersticiales de la red. Estas zonas son, entre otras, los defectos presentes en la estructura cristalina y las interfaces.

A partir de sus observaciones Darken y Smith propusieron, por primera vez, la presencia de sitios extraordinarios para la acumulación de hidrógeno [70]; en sus estudios determinaron que la velocidad de absorción de hidrógeno es siempre mayor que la velocidad a la que evoluciona y sale del material y que el tiempo requerido para que la muestra pierda la mitad del hidrógeno cargado es siempre mayor que el tiempo necesario para que esta misma cantidad de hidrógeno sea absorbida. Así, propusieron que estas variaciones están dadas porque una fracción de hidrógeno es atrapada en las imperfecciones de la red cristalina del hierro. La solubilidad del hidrógeno en el material se incrementa con la presencia de las trampas puesto que se generan sitios adicionales donde éste elemento puede alojarse. En el caso de los aceros, prácticamente cualquier defecto o imperfección en la microestructura puede considerarse como una posible trampa.

Desde el punto de vista termodinámico, las trampas han sido definidas por Oriani como sitios de la red cristalina en los cuales la energía libre para el hidrógeno es menor que en los sitios normales de la red [71]. En la Figura 2.9 se puede observar el modelo propuesto por Oriani. La diferencia de energía entre el sitio de atrapamiento y un sitio normal de la red está definida como ΔE_x , este valor está limitado por una barrera de energía de altura $(E_a + E')$ donde E_a es la energía de activación para que se produzca el salto del átomo entre dos sitios normales de la red, separados por una distancia λ y E' es la energía en el punto de ensilladura.

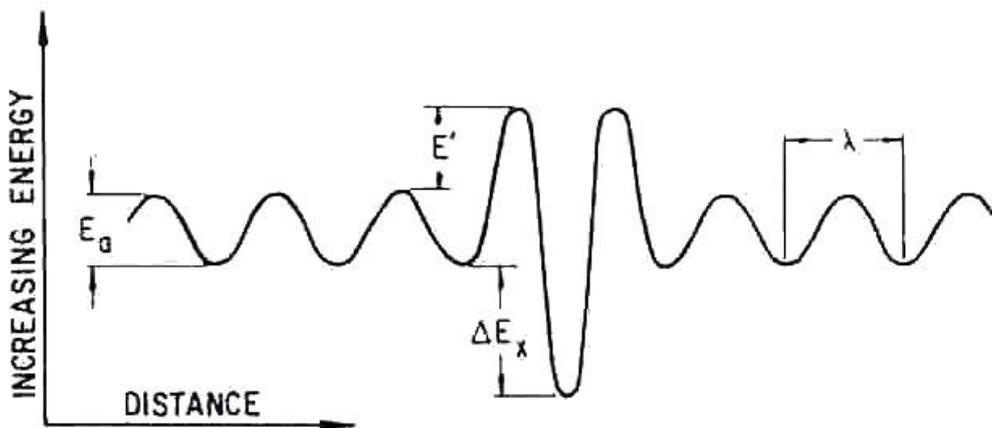


Figura 2.9. Modelo de atrapamiento propuesto por Oriani [71].

Las trampas también han sido clasificadas de acuerdo con su naturaleza física, según esta clasificación, la cual fue propuesta por Pressouyre, las trampas pueden ser atractivas, físicas y mixtas [72, 73]. Cuando un átomo de hidrógeno salta de un sitio normal de la red a una trampa, la probabilidad de retornar al sitio inicial disminuye. La Figura 2.10 muestra una representación esquemática de la energía necesaria para la difusión de un átomo de hidrógeno a través de la red en distintas condiciones. En la Figura 2.10a se ilustra el caso en que una fuerza empuja el átomo de hidrógeno en una dirección preferencial, en el caso en que la red cristalina no esté deformada la altura promedio para el salto se mantiene constante, sin embargo es más fácil y por lo tanto más probable que el átomo pase de la posición B a la A y no que retorne a la posición C, es decir, el átomo ha sido atraído hacia el sitio A de la red. En el caso de una red cristalina distorsionada la situación es diferente puesto que, como puede verse

en la Figura 2.10b, la altura promedio para el salto del átomo de hidrógeno varía de un sitio a otro. Así pues, las trampas pueden tener una naturaleza atractiva o física; cuando coexisten las dos características se da lugar a las trampas mixtas. Las trampas atractivas son regiones de la red (de dimensión D_i) donde los átomos de hidrógeno están sujetos a fuerzas de atracción que pueden ser generadas por fuerzas electrónicas, fuerzas debidas a gradientes de temperatura o fuerzas relacionadas con un campo de tensiones asociado a la introducción de defectos en la red (dislocaciones, átomos de impurezas, entallas o puntas de fisura etc), ilustradas en la Figura 2.10c. Las trampas físicas (Figura 2.10d) resultan de una discontinuidad física de la red donde la presencia de hidrógeno está favorecida energéticamente; las interfaces y los bordes de grano son ejemplos típicos de este tipo de trampas. Las trampas mixtas corresponden a un caso intermedio entre los dos casos descritos anteriormente y pueden observarse esquemáticamente en la Figura 2.10e; un caso típico son las dislocaciones de borde; el carácter atractivo proviene del campo de tensiones de tracción generado por la presencia de la dislocación y el carácter físico está dado por la distorsión de la red cristalina causada por la introducción de la dislocación.

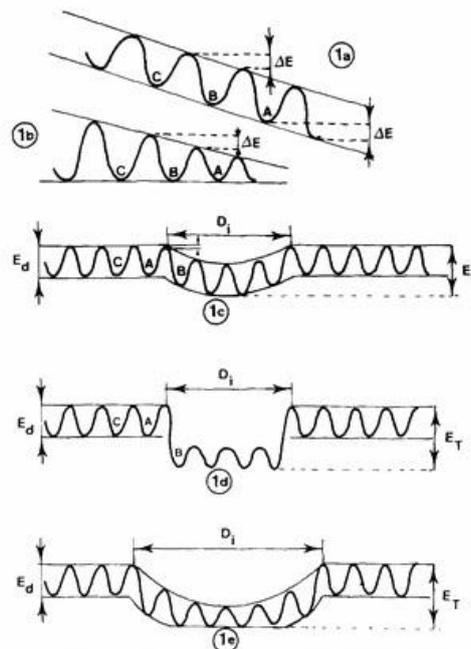


Figura 2.10. Esquema representativo de la energía necesaria para la difusión de un átomo de H a través de la red cristalina en casos específicos [73].

Teniendo en cuenta la probabilidad de que un átomo de hidrógeno pueda salir de una trampa en condiciones bien definidas (temperatura, por ejemplo), éstas también pueden clasificarse por su carácter de reversibilidad. Si comparamos una trampa puramente atractiva (Figura 2.10c) y una netamente física (Figura 2.10d), para una misma profundidad de trampa E_T , es evidente que para el átomo de hidrógeno será más fácil abandonar la trampa atractiva puesto que con un pequeño salto podría salir de la misma, en cuanto para una trampa física el salto se hace prácticamente imposible; en este caso la trampa atractiva tiene un carácter más reversible que la trampa física [73]. Así pues, una trampa se considera irreversible cuando el tiempo de permanencia del hidrógeno en la misma es mucho más prolongado que el salto entre sitios intersticiales [74], es decir, las trampas irreversibles pueden considerarse como sumideros de hidrógeno. Una trampa reversible permite, en un tiempo relativamente corto, el intercambio de hidrógeno con la red. Las trampas reversibles pueden actuar como fuentes o sumideros, es decir pueden tanto dar como recibir hidrógeno [73, 75]. Las características descritas anteriormente permiten identificar y analizar el fenómeno de atrapamiento de hidrógeno en el acero, en la Tabla 2.4 se presentan las características de algunas de las trampas que se conocen [73]:

Tabla 2.4. Lugares que pueden actuar como trampas para el hidrógeno

Tipo de trampa	Ejemplo	Energía de Interacción kJ mol ⁻¹	Carácter de la trampa
Sitio intersticial de la red	-	7,7	Por definición la más reversible
Trampas atómicas	Elementos a la izquierda del hierro en la Tabla periódica	26	Reversible
Trampas unidimensionales	Dislocaciones	24 – 30	Reversible
	Punto Triple	> 77	Probablemente irreversible
Trampas bidimensionales	Interfaces partículas – red	78 – 95	Probablemente Irreversible
	Bordes de grano	28 – 58	Mixta
Trampas tridimensionales	Cavidades	> 29	Mixta
	Grietas	-	Mixta

Uno de los métodos experimentales más usados para evidenciar la interacción del hidrógeno con la microestructura del material es el ensayo de permeación. Este ensayo permite determinar tanto los parámetros característicos de la difusión del hidrógeno en el material (coeficiente de difusión, cantidad de hidrógeno emergente, etc.) como la energía de las trampas presentes en el mismo. A continuación se hará una descripción de dicho ensayo.

2.8.4. Permeación electroquímica de hidrógeno

La interacción del hidrógeno con los metales ha sido ampliamente estudiada utilizando el ensayo de permeación electroquímica. El objetivo de dicho ensayo es estudiar, el ingreso, la difusión y la salida del hidrógeno en una lámina del material en estudio, llamada membrana de permeación [76]. El ensayo consiste en hacer difundir a través de la membrana de permeación el hidrógeno generado en una de sus caras, y medir el flujo de hidrógeno que emerge del lado opuesto en función del tiempo. Estos ensayos son realizados de acuerdo a la técnica desarrollada por Devanathan y Stachurski [77], para ello se coloca una membrana del material a estudiar en medio de dos celdas, una para la carga de hidrógeno y otra para la detección de éste. Así pues, en la membrana de permeación se definen una superficie de entrada que se encuentra en contacto directo con el medio hidrogenante, y una superficie de salida o detección, en la que se detecta el hidrógeno que sale del material una vez que ha atravesado todo el espesor de la membrana [78]. En la superficie de entrada se generan las reacciones catódicas que dan lugar a la generación, adsorción y absorción del hidrógeno. El lado de detección es mantenido bajo control potencioestático con el fin de oxidar el hidrógeno emergente, de acuerdo con la siguiente reacción [78]:



El electrón desprendido circula por el circuito externo de la celda y la densidad de corriente medida i_H ($A \text{ cm}^{-2}$) es el equivalente faradaico del flujo de hidrógeno en la superficie de salida, $J_{H,S}$ ($\text{mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$), de acuerdo a la ecuación 2.7:

$$i_H = J_{H,S} \cdot F \quad 2.7$$

donde F es la constante de Faraday = 96484 Coul mol⁻¹.

A partir de los ensayos obtenidos utilizando esta técnica experimental se puede calcular el coeficiente de difusión aparente (D_{ap}), nombre que se le da para diferenciarlo del que correspondería a la red libre de defectos. A partir del transitorio de crecimiento que se obtiene de representar i_H en función del tiempo, se pueden determinar el tiempo tangente (t_b) y el *time lag* (t_L). Como puede observarse en la Figura 2.11

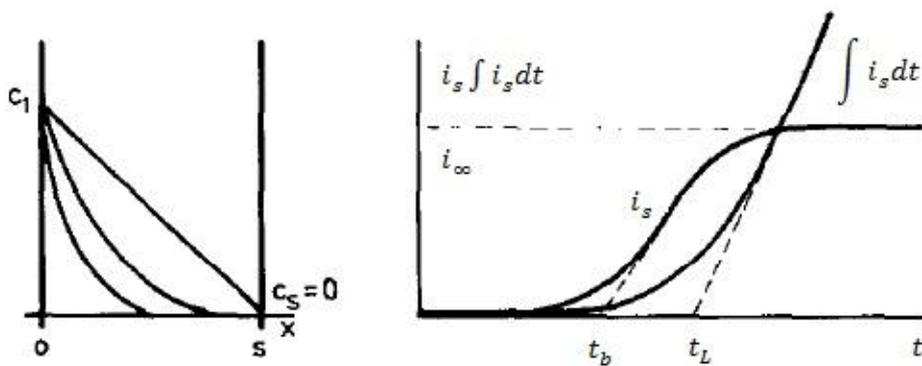


Figura 2.11. Principio del método para la determinación de t_b y t_L [79].

En la Figura 2.11 i_s corresponde a la densidad de corriente de hidrógeno a la salida de la membrana de permeación y la densidad de corriente de hidrógeno en el estado estacionario está dada por i_{∞} .

El tiempo tangente (t_b) es el tiempo necesario para que el primer átomo de hidrógeno llegue al lado de detección después de que se cambian, repentinamente, las condiciones impuestas en la superficie de entrada y corresponde a la intersección en el eje del tiempo de la recta tangente en el punto de inflexión [79]. Si se supone válida la ley de Fick, se verifica que:

$$t_b = 0,5 \frac{L^2}{\pi^2 D_{ap}} \quad 2.8$$

donde L es el espesor de la membrana.

El *time lag* (t_L) es el tiempo necesario para alcanzar el flujo de hidrógeno en el estado estacionario, después de que las condiciones iniciales han sido

modificadas [79]. La cantidad total de hidrógeno (expresada como su equivalente faradaico) que emerge del lado de detección es $\int i_s dt$. Cuando se representa esta cantidad en función del tiempo se observa que la pendiente de la curva crece y alcanza un valor constante (es decir, se transforma en una recta) cuando i_s es constante. La intersección con el eje del tiempo de la extrapolación de esa línea recta, es el denominado *time lag*, cuyo valor es:

$$t_L = 1/6 \frac{L^2}{D_{ap}} \quad 2.9$$

donde L es el espesor de la membrana.

Así pues, a partir del tiempo tangente o del *time lag* es posible determinar el coeficiente de difusión aparente mediante las ecuaciones 2.8 y 2.9 respectivamente. El valor de dicho coeficiente dependerá del método de cálculo empleado. Por lo tanto, su valor absoluto no tiene gran significado físico. Sin embargo, una vez establecido el método de cálculo, el estudio de su evolución en relación a la microestructura del acero permite obtener información comparativa sobre el atrapamiento de hidrógeno en el material con diferencias microestructurales.

Existen diversos modelos que pretenden explicar el efecto de las trampas sobre la difusión del hidrógeno, uno de los más reconocidos y ampliamente utilizados es el propuesto por McNabb y Foster [80]. En este modelo los autores suponen que el metal contiene una población de trampas uniformemente distribuidas, que pueden pertenecer a una de tres familias de acuerdo a la resistencia que oponen para la liberación de un átomo de hidrógeno que ha sido capturado. La primera categoría corresponde a las trampas cuya energía de atrapamiento es tan débil que su efecto es despreciable. La segunda familia está formada por trampas cuya energía de atrapamiento es tan alta que puede considerarse que los átomos de hidrógeno capturados en este tipo de trampas ya no participan más del proceso difusivo en los intervalos de temperatura y tiempo considerados. La tercera categoría está constituida por trampas de energía de atrapamiento moderada, y son las que revisten mayor interés puesto que son las que realmente perturban el proceso difusivo. Considerando solamente el efecto de esta última familia de

trampas y además que cada trampa admite sólo un átomo de hidrógeno, es posible obtener un coeficiente de difusión aparente de acuerdo al modelo de McNabb y Foster, determinado por la siguiente ecuación:

$$D_{ap} = \frac{D}{1 + N_x \frac{k}{p}} \quad 2.10$$

donde D es el coeficiente de difusión en la red libre de trampas, N_x es el número de trampas por unidad de volumen, k es la constante cinética de atrapamiento y p es la constante cinética de desatrapamiento, o bien la probabilidad media de que una trampa del tercer tipo que contiene un átomo de hidrógeno lo libere antes de que pase un segundo átomo.

El coeficiente de difusión del hidrógeno así calculado permite explicar las observaciones experimentales que muestran que el coeficiente de difusión aparente es menor que el de la red, adicionalmente el valor calculado tiene en cuenta el efecto de las trampas de energía de atrapamiento moderada, siendo que el valor del D_{ap} disminuye a medida que N_x aumenta.

Para muchas aleaciones el modelo descrito anteriormente proporciona una descripción suficiente del fenómeno de transporte de hidrógeno en el material tanto cuantitativamente como cualitativamente. Sin embargo, este tipo de análisis es insuficiente cuando la difusión de hidrógeno ocurre a velocidades diferentes en cada una de las fases presentes en la aleación [9]. En el caso de los aceros inoxidable dúplex esto es particularmente importante puesto que se ha determinado que el coeficiente de difusión del hidrógeno en la ferrita es hasta cinco ordenes de magnitud mayor que el encontrado en la fase austenítica. Por las razones expresadas anteriormente y con el objetivo de proponer un modelo que tuviera en cuenta las diferencias propias de los aceros inoxidable dúplex, Hutchings y Turnbull realizaron diversos estudios usando un DSS Uranus B50[®] con distintos espesores y tratamientos térmicos, de tal forma que obtuvieron fracciones volumétricas de austenita de 0, 5, 14, 33 y 44% [6, 9]. Inicialmente se evaluó el efecto del espesor sobre la difusión del hidrógeno, al modificar el espesor de las membranas no se obtuvieron variaciones significativas de las curvas de permeación, así pues, se concluyó que los transientes de permeación reflejan el comportamiento difusivo en el

bulk del material y no están afectados por procesos superficiales. Se determinó también que en esta aleación las trampas irreversibles no afectan el transporte de hidrógeno puesto que no se observaron diferencias entre el primer transiente de difusión y los subsiguientes. Adicionalmente, se encontró que a pesar de la alta solubilidad de hidrógeno en la fase austenita, la difusión en dicha fase no tiene un efecto significativo en el transporte total de hidrógeno en el acero DSS. Así pues, el modelo propuesto por Hutchings y Turnbull para determinar el coeficiente de difusión aparente del hidrógeno en un acero inoxidable dúplex está basado en términos de la difusión del hidrógeno en la fase ferrítica restringido por la presencia de trampas y está dado por la expresión 2.11:

$$D_{ap} = \frac{D_N \omega}{1 + \sum_{r=1}^n N_r \frac{k_r}{p_r}} \quad 2.11$$

donde D_N es el coeficiente de difusión en el hierro puro, ω es denominado factor de tortuosidad y ha sido incluido para tener en cuenta el efecto de la austenita sobre la longitud efectiva del camino difusivo, N es la densidad de trampas reversibles, k y p son las constantes cinéticas de atrapamiento y desatrapamiento respectivamente.

El valor del factor de tortuosidad (ω) depende de la forma y orientación de la fase embebida y de la fracción volumétrica de dicha fase. La morfología de la microestructura de los DSS y SDSS puede aproximarse a barras cilíndricas de austenita embebidas en la matriz ferrítica. Para un DSS con 44% de austenita se estima que el factor de tortuosidad (ω) tiene un valor de 0,57 cuando las barras de austenita están orientadas paralelamente en relación al flujo de hidrógeno [81]. Para barras orientadas en dirección perpendicular al flujo de hidrógeno el valor del factor de tortuosidad (ω) es de 0,25 [81]. Es importante notar que la orientación de la fase austenítica en relación al flujo de hidrógeno modifica el valor de ω en un factor de 2.

La sumatoria de la ecuación 2.11 puede expandirse como sigue:

$$\sum_{r=1}^n N_r \frac{k_r}{p_r} = N_1 \frac{k_1}{p_1} + N_2 \frac{k_2}{p_2} + N_3 \frac{k_3}{p_3} \quad 2.12$$

El sufijo 1 está asociado a las trampas dominantes presentes en la fase ferrítica, el sufijo 2 tiene en cuenta el efecto de atrapamiento generado por la alta solubilidad del hidrógeno en la austenita y el sufijo 3 se refiere a los sitios de atrapamiento dados por la interface ferrita/austenita [6, 9].

El valor de $N_1 k_1/p_1$ puede obtenerse a partir del coeficiente de difusión en un acero completamente ferrítico y se estima que es $1,3E+03$. El valor de $N_2 k_2/p_2$ está relacionado con la solubilidad del hidrógeno en las fases austenita y ferrita (S_γ, S_α) y está dado por:

$$\frac{N_2 k_2}{p_2} = \frac{n_\gamma S_\gamma}{n_\alpha S_\alpha} \quad 2.13$$

con:

$$\frac{n_\gamma}{n_\alpha} = \frac{1}{6} \left(\frac{\theta}{1 - \theta} \right) \quad 2.14$$

donde n es el número de sitios intersticiales para el átomo de hidrógeno por unidad de volumen y puede relacionarse con la fracción volumétrica de austenita (θ). El factor de 6 está relacionado con la presencia de seis sitios tetraédricos por átomo de solvente en la ferrita para un sitio octaédrico por átomo de solvente en la austenita [9]. El tercer parámetro de atrapamiento de la ecuación 2.12, asociado con la interface ferrita-austenita no puede calcularse directamente a partir de los datos disponibles por lo que debe encontrarse una forma de hallar los valores de N_3 y k_3/p_3 . De acuerdo a Turnbull y Hutchings el número de sitios de atrapamiento en la interface por unidad de volumen (N_3) puede ser estimado como sigue: se divide el área de la interface α/γ por el área de la cara de la celda unitaria de la matriz α , de este modo se halla el número de celdas unitarias en la interface por unidad de volumen de material. Este número se multiplica por el número de sitios de atrapamiento intersticial por celda unitaria y así se determina el valor de N_3 [82]. El área de la celda unitaria de la matriz ferrítica es igual a $8,2E-20 \text{ m}^2$ y se asume que los sitios intersticiales preferenciales para el atrapamiento del hidrógeno sean los sitios tetraédricos. De este modo el número de sitios intersticiales por celda unitaria es igual a 12 [9]. Turnbull y Hutchings calcularon el área de la interface α/γ a partir del área de austenita medida por análisis de imágenes tanto para la sección transversal cuanto longitudinal, asumiendo que las islas de austenita

son cilindros. Así pues, a partir del área de austenita en la sección transversal calcularon el radio promedio ($A_\gamma = \pi r_p^2 n_t$) y a partir del área de austenita en la sección longitudinal calcularon la altura promedio del cilindro ($h_p = A_\gamma / r_p n_l$).

El área de la interface α/γ está dada por: $A_{interface\ \alpha/\gamma} = 2\pi r_p h_p (n_t^{1/2} n_l)$ siendo el último término el número de islas de austenita por unidad de volumen, los subíndices t y l relacionados con las secciones transversal y longitudinal, respectivamente. A partir de estas ecuaciones los autores calcularon el valor de N_3 para un acero conteniendo 44% de austenita. El resultado obtenido fue de $4,6E+25$ sitios por m^{-3} . A partir de este resultado y conociendo el coeficiente de difusión experimental $D_{promedio} = 1,5E-14\ m^2\ s^{-1}$ determinaron el valor de k_3/p_3 . La energía de atrapamiento correspondiente a la interface α/γ fue calculada a partir de la ecuación $(k_3/p_3)N_L = \exp\left(\frac{-\Delta E}{RT}\right)$ encontrando un valor de $-51,7\ kJ\ mol^{-1}$. En esta expresión N_L es el número de sitios intersticiales tetraédricos en la red de la ferrita ($5,2E+29$ sitios por m^3). El valor de energía de atrapamiento corresponde a la energía de atrapamiento de trampas bidimensionales (relacionadas con bordes de grano), según los valores reportados en la Tabla 2.4. Consecuentemente, la interface ferrita/austenita puede comportarse como una trampa mixta, es decir reversible o irreversible, dependiendo del valor de energía de atrapamiento.

2.8.5. Fragilización por hidrógeno en DSS

El término fragilización por hidrógeno (FPH) es usado para denominar uno de los efectos más comunes del hidrógeno en aceros a temperaturas cercanas a la temperatura ambiente [67]. Este tipo de fragilización se traduce en la alteración de la mayoría de las propiedades mecánicas del material pudiendo llegar a la rotura catastrófica del componente pues no es detectable mediante el uso de ensayos no destructivos [83]. El daño por hidrógeno ha sido observado en diversas industrias como la industria química, petroquímica, y en la producción y distribución de petróleo y gas. Se estima que a final de los años 90, la acción del hidrógeno fue responsable por el 26% de las fallas encontradas en los recipientes a presión de las refinerías [84] e incluso alcanzó hasta un 75% de incidencia en las tuberías que contenían H_2S [85]. A pesar del

buen comportamiento frente a la corrosión observada en ambientes altamente corrosivos en los aceros de estructura dúplex, éstos pueden fallar por fragilización por hidrógeno dependiendo de la concentración de hidrógeno presente, las condiciones mecánicas en servicio y el tratamiento térmico previo de la aleación [6].

Existen tres factores que determinan la FPH: el contenido de hidrógeno, la presencia de tensiones y el tipo de microestructura del material. En los DSS los átomos de hidrógeno pueden ser generados por corrosión localizada, por carga catódica asociada a procesos de protección catódica o por interacción galvánica, por ejemplo, en contacto con un acero al carbono [6]. En general, cuanto mayor es la concentración de hidrógeno en el material, menor será la tensión necesaria para fragilizarlo. Sin embargo, no es posible dar cifras sobre el mínimo contenido de hidrógeno que, en presencia de tensiones, produce una pérdida importante de la capacidad de deformación plástica del material [86]. De igual manera, al aumentar el nivel de tensiones al que está sometido el material se disminuye la cantidad de hidrógeno necesaria para fragilizarlo. Es importante tener en cuenta que la FPH se produce tanto en presencia de tensiones externas como de tensiones internas. Para un componente en servicio en un medio hidrogenado es de gran importancia tener en cuenta las tensiones residuales, los efectos de entalla y las deformaciones plásticas locales, que juegan un rol fundamental en la FPH [83].

La susceptibilidad de las aleaciones metálicas a la degradación por hidrógeno depende fundamentalmente de la absorción de los átomos de hidrógeno en la fase metálica, la movilidad y distribución de dichos átomos en la red cristalina y los defectos estructurales que actúan como trampas, estos dos últimos factores están directamente relacionados con las características microestructurales del material [7], se ha encontrado que las estructuras martensíticas presentan una mayor susceptibilidad en comparación con las estructuras ferríticas o austeníticas.

La interacción del hidrógeno con DSS y SDSS ha sido caracterizada usando la técnica de permeación electroquímica de hidrógeno [1, 6, 8, 9, 87]. Se ha determinado que la difusión del hidrógeno en estos aceros tiene lugar

principalmente a través de la fase ferrítica pues el coeficiente de difusión del hidrógeno en esta fase es mucho mayor (hasta cinco órdenes de magnitud) que el encontrado en la austenita. Adicionalmente, la solubilidad del hidrógeno en la austenita es 2500 veces mayor que en la ferrita, así pues se espera que el hidrógeno se difunda a través de la ferrita y quede atrapado en la austenita. La difusión del hidrógeno en los DSS y SDSS es mucho menor en relación a la difusión en aceros ferríticos, esto se debe principalmente al aumento de la distancia a ser recorrida dado por la presencia de los granos de austenita que dificultan el camino, así como el posible atrapamiento del hidrógeno tanto en la fase austenítica como en los contornos de grano de dicha fase. La forma, tamaño y distribución de las islas de austenita tienen un efecto directo no solo en el camino difusivo sino también en el atrapamiento del hidrógeno; es de esperarse una difusión más lenta en estructuras constituidas por islas finas y dispersas de austenita, pues éstas constituyen un camino más tortuoso para la difusión favoreciendo el atrapamiento de hidrógeno [10], así mismo se espera un incremento en la difusión en función del aumento del espaciado inter-austenítico.

Diversos estudios se han realizado para evaluar la fragilidad por hidrógeno de los DSS y SDSS [1, 88-94]; en todos los casos se observó una pérdida de ductilidad del material en presencia de hidrógeno, en general, los grados súper dúplex mostraron mayor resistencia que los grados dúplex cuando fueron cargados con hidrógeno. De igual manera se observó que la fractura se produce por un mecanismo de clivaje asociado a fractura frágil.

Se ha evaluado la respuesta de aceros dúplex a la aplicación de carga en ensayos mecánicos a baja velocidad de deformación (*Slow Strain Rate Testing*, SSRT) con cargas previas de hidrógeno tanto en forma gaseosa como catódica [1, 11], los resultados obtenidos muestran que el hidrógeno no afecta considerablemente la resistencia a la fluencia ni la resistencia a la tracción, sin embargo, la ductilidad del material se reduce en presencia de hidrógeno; para disminuir el riesgo de FPH se recomienda mantener el contenido de ferrita entre 40 y 45% [90, 93]. De otro lado, se encontró que en un acero UNS S32760 sometido a protección catódica se requiere una tensión de 545 MPa para que se produzca fisuración inducida por hidrógeno, este valor es

ligeramente menor que el límite elástico_{0,2%} del material; en este caso se consideró que la morfología de la microestructura (granos grandes alargados) tuvo un papel más preponderante en la aparición de la falla que la fracción volumétrica de ferrita y la dureza del material [95]. Por otra parte, se ha observado que la precipitación de nitruros contribuye a la disminución de la resistencia a la FPH de este mismo acero; ensayos a carga constante demostraron una reducción en la tensión requerida para la aparición de fisuras de 750 MPa a 580 MPa, siendo este último valor correspondiente al material con nitruros [96]. Adicionalmente, en ensayos de SSRT realizados a un potencial de -1040 mV vs. SCE de polarización catódica, se encontró un deterioro del 40% en el desempeño del material [5]. Usando este tipo de ensayos han sido evaluados también materiales soldados, empleando como material base aceros SAF 2205 y SAF 2507 y como materiales de aporte 2205 y 2507 depositados por procesos de soldadura por arco eléctrico con electrodo revestido (SMAW por sus siglas en inglés), el acero 2205 también fue depositado con electrodo de tungsteno y protección gaseosa (GTAW por sus siglas en inglés). Los ensayos se realizaron bajo condiciones de carga catódica de hidrógeno en una solución de NaCl al 3,5% y a un potencial de -1000 mV vs. Ag/AgCl [97]. Se encontró que el acero SAF 2507 tiene una mayor resistencia a la fisuración inducida por hidrógeno, alcanzando un 90% de la resistencia última comparada con el 75% observado en el SAF 2205. Los metales de soldadura presentaron valores mucho menores con intervalos entre 47 y 77% del valor de resistencia última. Fue encontrado un nivel mayor de hidrógeno en los metales depositados por SMAW. En este estudio también se determinó la importancia de mantener un balance adecuado entre las fases; una disminución notable de la resistencia (30% del valor de resistencia última) fue observada en un metal de soldadura con un alto contenido de ferrita (67%), obtenido deliberadamente después del tratamiento térmico. La importancia del balance entre las fases también fue puesto en evidencia en soldaduras de Zeron 100[®], donde se encontró que a medida que la fracción volumétrica de ferrita aumenta el nivel crítico de hidrógeno para causar fisuración se reduce [98], en este estudio el hidrógeno fue deliberadamente introducido a través del gas de protección durante la soldadura.

En general, se ha encontrado que el agrietamiento de los DSS sometidos a altos niveles de hidrógeno se produce en áreas con alta concentración de esfuerzos y elevadas fracciones volumétricas de ferrita. La austenita actúa bloqueando la propagación de las grietas en los DSS; en esta fase la nucleación y propagación de las fisuras sólo se produce bajo efecto de grandes esfuerzos capaces de generar deformación plástica [5]. Se ha determinado también que los nitruros pueden actuar como sitios de iniciación del agrietamiento. Finalmente, se estima que la FPH puede reducirse manteniendo una microestructura de grano fino y un balance de fases con 50% o más de austenita [99].

2.9. Mecánica de la fractura

2.9.1. Generalidades

La mecánica de la fractura es una rama de la ingeniería que aborda el problema de la integridad y durabilidad de los materiales o componentes estructurales en presencia de fisuras. Las grietas en el material pueden generarse en el proceso de fabricación o durante el servicio del componente [100]; durante el servicio y con el tiempo, estas fisuras pueden crecer debido a diversas causas como por ejemplo fatiga, corrosión bajo tensión, deformación por fluencia lenta, etc. Generalmente, el crecimiento se produce de forma progresiva y rápida. La resistencia residual de la estructura decrece con el incremento del tamaño de la grieta, es decir, la resistencia a la fractura del material es función del tamaño de la fisura. Puede esperarse que después de cierto tiempo y en función del crecimiento de la grieta la resistencia residual sea tan baja que la estructura falle durante el servicio [101]. En la Figura 2.12 se ilustra la situación explicada anteriormente.

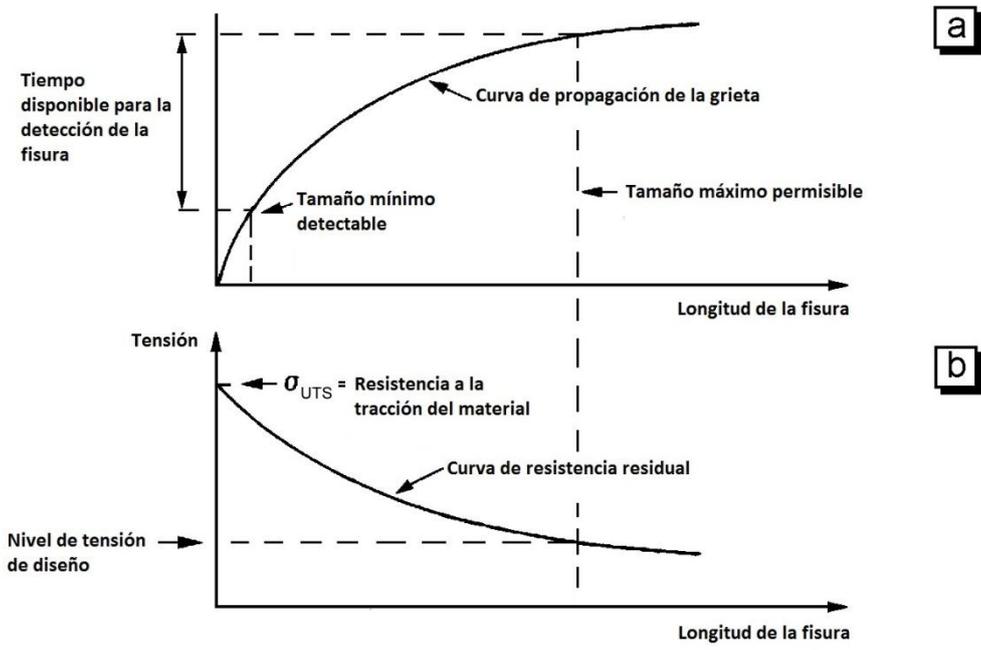


Figura 2.12. Efecto del tamaño de la fisura sobre la resistencia.
 Adaptado [101].

Así pues, el objetivo fundamental de la mecánica de la fractura es estudiar el comportamiento mecánico de los materiales sometidos a una carga aplicada en presencia de defectos, considerando el proceso irreversible de ruptura debido a la nucleación y crecimiento de fisuras; la formación de estas fisuras está relacionada directamente con la microestructura del material, la carga aplicada y el medio donde está expuesto el componente estructural [102].

2.9.2. Teoría de Griffith

El primer análisis sobre equilibrio y estabilidad de fisuras fue realizado por Griffith en 1920 [103, 104] . En este trabajo demostró que la resistencia real a la tensión de materiales frágiles era significativamente menor que la resistencia predicha teóricamente, debido a la presencia de grietas. El análisis se basó en el cambio en la energía potencial que experimenta un cuerpo cuando se introduce una fisura, considerando que el equilibrio o estabilidad de la grieta bajo tensión se basa en un balance de energía [100]. Para el estudio Griffith consideró una placa infinitamente larga de un material elástico de espesor B , conteniendo una grieta de longitud $2a$ y sometida a una tensión biaxial uniforme σ , como se observa en la Figura 2.13.

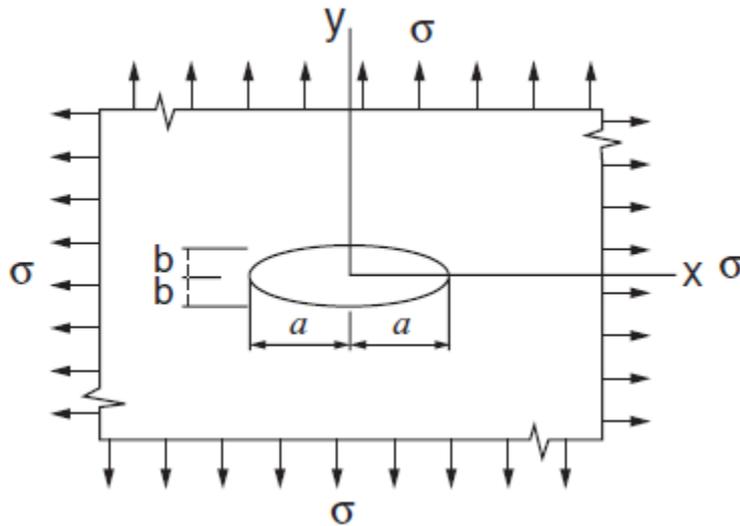


Figura 2.13. Condiciones consideradas por Griffith [100].

Sea U la energía potencial del sistema, U_0 la energía potencial del sistema antes de introducir la grieta, U_a la disminución en la energía potencial debida a la deformación asociada con la introducción de la fisura y U_γ el incremento en la energía superficial dada por las superficies recién creadas. La energía potencial del sistema después de la introducción de la grieta está dada por:

$$U = U_0 - U_a + U_\gamma \quad 2.15$$

La disminución en la energía potencial para tensión plana generalizada está dada por la ecuación 2.16.

$$U_a = \frac{\pi\sigma^2 a^2 B}{E} \quad 2.16$$

donde E es el módulo elástico del material, B es el espesor, $2a$ es la longitud de la grieta y σ es la tensión biaxial uniforme a la que está sometida el cuerpo. El incremento en la energía superficial está dado por $4aB\gamma$, siendo γ la energía de superficie por unidad de área y $4aB$ representa el área de las superficies creadas. Así la energía potencial del sistema estará dada por:

$$U = U_0 - \frac{\pi\sigma^2 a^2 B}{E} + 4aB\gamma \quad 2.17$$

El valor de U_0 es independiente de la longitud de la grieta a pues representa la energía del sistema sin presencia de fisuras.

El equilibrio de la grieta puede ser examinado en términos de la variación de la energía potencial del sistema en relación a la longitud de la grieta a , siendo que el equilibrio estable está dado por un mínimo en la energía potencial y el equilibrio inestable está relacionado con un valor máximo en dicha energía, de acuerdo con la ecuación 2.18.

$$\delta U = \frac{\delta U}{\delta a} \delta a = \left(-\frac{2\pi\sigma^2 a B}{E} + 4B\gamma \right) \delta a \quad 2.18$$

Para un valor máximo o mínimo $\delta U = 0$ y una variación en a o en δa distinta de cero, la ecuación puede expresarse según 2.19. Esta ecuación describe la condición de equilibrio para una grieta en un material elástico “frágil”.

$$\frac{\pi\sigma^2 a}{E} = 2\gamma \quad 2.19$$

La segunda derivada de la ecuación 2.17 describe el equilibrio inestable de la grieta según 2.20.

$$\delta^2 U = \frac{\delta^2 U}{\delta a^2} \delta a = \left(-\frac{2\pi\sigma^2 B}{E} \right) \delta a < 0 \quad 2.20$$

El uso del concepto de equilibrio en este contexto ha sido criticado, por lo que recientemente se ha preferido interpretar el lado izquierdo de la ecuación de equilibrio (ec. 2.19) como la fuerza impulsora que está dada por la energía elástica por unidad de área superficial de la grieta que queda disponible por un incremento infinitesimal en la longitud de la grieta, designada como G [100].

$$\frac{\pi\sigma^2 a}{E} = G \quad 2.21$$

El lado derecho de la ecuación 2.19 se considera como la resistencia del material al crecimiento de la grieta expresada en términos de la energía por unidad de área requerida para el avance de la grieta, se ha designado como R y está dada por $R = 2\gamma$. La fractura inestable (rápido crecimiento de la grieta) puede ocurrir cuando $G > R$. La tensión crítica requerida para que se produzca fractura inestable se obtiene igualando G y R , la expresión se presenta en la ecuación 2.22.

$$\sigma_{cr} = \sqrt{\frac{2E\gamma}{\pi a}} \quad 2.22$$

Se observa que la tensión crítica para la fractura σ_{cr} es inversamente proporcional a la raíz cuadrada de la longitud de la grieta a . La ecuación 2.22 puede reescribirse de la siguiente manera:

$$\sigma_{cr}\sqrt{a} = \sqrt{\frac{2E\gamma}{\pi}} = \text{constante} \quad 2.23$$

De esta ecuación se concluye que el formalismo de Griffith requiere que el valor de $\sigma_{cr}\sqrt{a}$ sea constante. El lado izquierdo de la ecuación 2.23 representa la fuerza impulsora para el avance de la grieta en términos de tensión, mientras que el lado derecho representa la propiedad del material que determina su resistencia al crecimiento de una grieta inestable, o en otras palabras su tenacidad a la fractura. En el contexto clásico de la falla, la fractura depende de una combinación crítica de tensiones en la punta de la grieta así como del radio de la punta de la fisura. Estos valores no están bien definidos ni son accesibles a ser mensurados, por lo que, desde el punto de vista práctico es más apropiado usar cantidades disponibles como σ y a para determinar la tenacidad a la fractura del material. Sin embargo, es importante tener presente que, según la teoría de Griffith, la fuerza impulsora para el avance de la grieta está relacionada con los valores de $\sigma^2 a$ y $\sigma\sqrt{a}$ y que la resistencia del material al crecimiento de la grieta o su tenacidad a la fractura está representada por 2γ [100]. Finalmente, debe considerarse que la ecuación de Griffith (ec. 2.22) para σ_{cr} fue aplicada para el estudio de la resistencia a la fractura en vidrios y pudo correlacionarse correctamente con los datos experimentales disponibles para este material, sin embargo, esta teoría no funcionó apropiadamente para metales.

2.9.3. Modificaciones a la Teoría de Griffith

Durante la segunda guerra mundial y debido a un gran número de fallas ocurridas en los barcos “*Liberty*” de la Armada de los Estados Unidos, donde uno de cada siete barcos presentaba fracturas, la teoría de Griffith cobró

importancia nuevamente [100, 105]. En esta época Orowan [106] e Irwin [107] reconocieron que una deformación plástica significativa acompaña el avance de una grieta en los materiales metálicos, y que el trabajo generado por dicha deformación contribuye al trabajo requerido para la creación de nuevas superficies de fisura [100]. Así pues, fue sugerido por Orowan que dicho trabajo fuese tratado en forma equivalente a la energía superficial γ_p y que fuese adicionado al valor de energía superficial γ , de esta forma la teoría de Griffith se modifica según la ecuación 2.24.

$$\sigma_{cr} = \sqrt{\frac{2E(\gamma + \gamma_p)}{\pi a}} \quad 2.24$$

Sin embargo, adicionar el factor de energía superficial (γ_p) trae problemas conceptuales puesto que la naturaleza de los términos γ_p y γ no es compatible, el primer término se refiere a una cantidad macroscópica mientras que el segundo corresponde a una cantidad microscópica por lo que la adición de los dos términos no es justificable. Por esta razón es más conveniente realizar una simple analogía entre la teoría de Griffith para materiales frágiles y el caso de materiales más dúctiles donde se asume que si la deformación plástica está suficientemente localizada en la punta de la grieta, la fuerza impulsora puede ser caracterizada en términos de G (ver ecuación 2.21). Teniendo en cuenta el formalismo de Griffith, puede definirse una resistencia R que contrarresta el crecimiento de la grieta cuyo valor puede ser determinado a partir de mediciones experimentales, este valor define la tenacidad a la fractura G_c . Este enfoque constituye la base de la mecánica de la fractura moderna [100].

2.9.4. Estimación de la fuerza impulsora para el agrietamiento G

La fuerza impulsora para el avance de la grieta G puede estimarse a partir de consideraciones energéticas [108, 109]. En la Figura 2.14 se ilustra un cuerpo de forma arbitraria fijo en un extremo que contiene una grieta de área A sometido a una fuerza P aplicada en la dirección perpendicular al plano de la grieta. Bajo tensión el esfuerzo en el cuerpo será elástico excepto en una pequeña zona alrededor de la punta de la grieta (zona plástica). Si la zona de deformación plástica es pequeña en comparación con el tamaño de la grieta y

las dimensiones del cuerpo, puede realizarse un análisis lineal elástico. Así, el cuerpo sometido a esfuerzo puede caracterizarse en función de la energía de deformación elástica U cuyo valor depende de la fuerza aplicada P , del área de la grieta A y de las constantes elásticas del material [100].

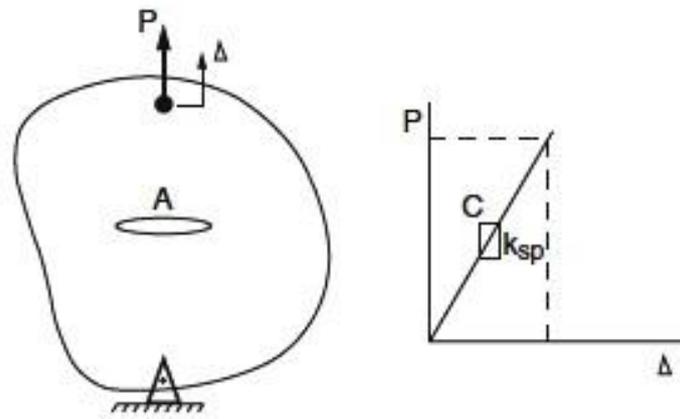


Figura 2.14. Cuerpo fijo de forma arbitraria sometido a una fuerza perpendicular a la grieta [100].

Si el área de la grieta aumenta en una cantidad dA (por ejemplo por el crecimiento de la grieta), la energía que promueve el crecimiento está constituida por el trabajo realizado por la fuerza externa P o bien $P\left(\frac{d\Delta}{dA}\right)$, donde Δ es el desplazamiento de la carga puntual y por la liberación de energía de deformación $-dU/dA$. La fuerza impulsora para el agrietamiento G está definida como la suma de estas dos cantidades, de acuerdo con la ecuación 2.25.

$$G \equiv P \frac{d\Delta}{dA} - \frac{dU}{dA} \quad 2.25$$

Teniendo en cuenta las consideraciones iniciales usadas en este formalismo donde se asume que el cuerpo está fijo, el trabajo debido a fuerzas externas será igual a cero, así la tasa de liberación de energía de deformación es comúnmente asociada con la fuerza impulsora para el agrietamiento G [100].

Asumiendo un comportamiento lineal elástico, el cuerpo puede ser visto como un resorte lineal. La energía de deformación elástica almacenada U está dada por la carga aplicada P y el desplazamiento de la carga puntual Δ , o en términos del inverso de la rigidez del material C (que es función del tamaño de

la grieta), como se observa en la ecuación 2.26. De esta ecuación puede determinarse que el desplazamiento de la carga puntual está dado por el producto entre P y C .

$$U = 1/2 P\Delta = 1/2 k_{sp}\Delta^2 = 1/2 P^2 C \quad 2.26$$

El trabajo realizado está dado por $Pd\Delta$, así:

$$Pd\Delta = P \left[\left(\frac{\partial \Delta}{\partial P} \right)_A dP + \left(\frac{\partial \Delta}{\partial A} \right)_P dA \right] = P \left[CdP + P \frac{dC}{dA} dA \right] \quad 2.27$$

de donde:

$$P \frac{d\Delta}{dA} = PC \frac{dP}{dA} + P^2 \frac{dC}{dA} \quad 2.28$$

en forma análoga:

$$dU = \left(\frac{dU}{dP} \right)_A dP + \left(\frac{dU}{dA} \right)_P dA = PCdP + 1/2 P^2 \frac{dC}{dA} dA \quad 2.29$$

y:

$$\frac{dU}{dA} = PC \frac{dP}{dA} + 1/2 P^2 \frac{dC}{dA} \quad 2.30$$

El valor de la fuerza impulsora para el agrietamiento G puede obtenerse en función del inverso de la rigidez C sustituyendo las ecuaciones 2.28 y 2.30 en la ecuación 2.25, como puede verse en la ecuación 2.31.

$$G = P \frac{d\Delta}{dA} - \frac{dU}{dA} = 1/2 P^2 \frac{dC}{dA} \quad 2.31$$

Es importante tener en cuenta que la fuerza impulsora G puede aumentar, disminuir o mantenerse constante en función del tamaño de la grieta dependiendo del tipo de carga y de la geometría tanto de la grieta como del cuerpo. En cualquier caso la fractura inestable ocurre cuando se alcanza un valor crítico, siendo este valor $G \rightarrow 2\gamma$ en el caso de materiales frágiles y $G \rightarrow G_c$ en el caso de los materiales que exhiben alguna plasticidad [100].

2.9.5. Factor de Intensidad de Tensiones

Para calcular las tensiones en la punta de una grieta se escoge un plano cartesiano xy o de coordenadas polares $r\theta$ y se selecciona como origen la punta de la grieta como se ilustra en la Figura 2.15.

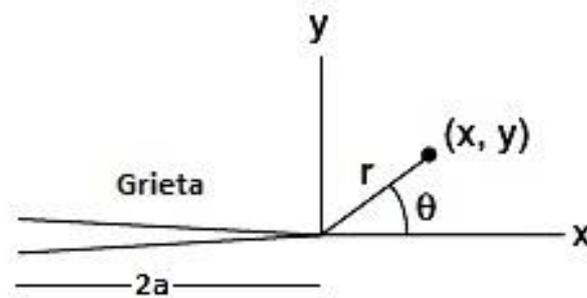


Figura 2.15. Sistema coordenado en la punta de la fisura. Adaptado de [100].

Las condiciones de contorno se definen como sigue:

- i. Las tensiones en la punta de grieta son muy grandes
- ii. Las superficies de la grieta están libres de tensiones

En el plano $y = 0$, las tensiones normales σ_{xx} y σ_{yy} estarán dadas por:

$$\sigma_{xx} = \sigma_{yy} = \Re Z(z) \quad 2.32$$

Desde el punto de vista físico, se requiere que la energía de deformación en un cuerpo elástico sea finita por lo que las tensiones en la punta de la grieta deberían estar en su mayoría representadas por $z^{-1/2}$ y consecuentemente la densidad de energía de deformación deberá ser proporcional a r^{-1} . Así, para un anillo que se deforma de r a $r + dr$ la energía de deformación deberá ser finita y proporcional a $r^{-1}2\pi r dr$ [100].

Asumiendo que la solución al problema de la grieta tiene la forma:

$$Z(z) = \frac{g(z)}{\sqrt{z}} \quad 2.33$$

donde $g(z)$ no contiene términos negativos en z del tipo (z^{-n}) . Esta solución satisface la primera de las condiciones de contorno de tal modo que para $z \rightarrow 0$

el valor de $\sigma_{yy} \rightarrow \infty$. Para satisfacer la segunda condición de contorno, por ejemplo $\sigma_{yy} = 0$ para $x < 0, y = 0$, tenemos:

$$\sigma_{yy} = \Re e \left(\frac{g(z)}{\sqrt{z}} \right) = \Re e \left(\frac{g(x)}{\sqrt{x}} \right) = 0 \quad 2.34$$

Esta condición solo será satisfecha si $g(x)$ es real para $y = 0$, pues \sqrt{x} es imaginario para $x < 0$. Tomando una expansión de Series de Taylor alrededor del origen, la función $g(z)$ cerca de este punto estará dada por:

$$g(z) = g(0) + z \frac{dg(z)}{dz} + \frac{1}{2!} z^2 \frac{d^2 g(z)}{dz^2} + \dots \quad 2.35$$

En una región muy próxima a la punta de la grieta $g(z) \approx g(0) = \text{constante}$. Esta constante es un número real y se identifica como el factor de intensidad de tensiones K_I y se define como:

$$g(0) \equiv \frac{K_I}{\sqrt{2\pi}} \quad 2.36$$

Por lo tanto:

$$Z(z) = \frac{K_I}{\sqrt{2\pi z}} \quad 2.37$$

Expresando z en coordenadas polares, $z = r e^{i\theta}$, la función $Z(z)$ y su derivada $Z'(z)$ necesarias para describir las tensiones cerca de la punta de la grieta pueden escribirse como sigue:

$$Z(z) = \frac{K_I}{\sqrt{2\pi z}} = \frac{K_I}{\sqrt{2\pi r}} e^{-i\frac{\theta}{2}} = \frac{K_I}{\sqrt{2\pi r}} \left(\cos \frac{\theta}{2} - i \operatorname{sen} \frac{\theta}{2} \right) \quad 2.38$$

$$Z'(z) = \frac{d}{dz} \frac{K_I}{\sqrt{2\pi z}} = -\frac{1}{2} \frac{K_I}{\sqrt{2\pi}} z^{-\frac{3}{2}} = -\frac{K_I}{\sqrt{2\pi r}} \frac{1}{2r} e^{-i\frac{3\theta}{2}} = -\frac{K_I}{\sqrt{2\pi r}} \frac{1}{2r} \left(\cos \frac{3\theta}{2} - i \operatorname{sen} \frac{3\theta}{2} \right) \quad 2.39$$

Con base en estos desarrollos matemáticos pueden calcularse las tensiones en la punta de la grieta. Para el modo de carga en tensión abierta (Modo I), las tensiones en la punta de la grieta estarán dadas por:

$$\begin{aligned}\sigma_{xx} &= \Re Z(z) - y \Im Z'(z) = \frac{K_I}{\sqrt{2\pi r}} \cos \frac{\theta}{2} \left(1 - \operatorname{sen} \frac{\theta}{2} \operatorname{sen} \frac{3\theta}{2}\right) \\ \sigma_{yy} &= \Re Z(z) + y \Im Z'(z) = \frac{K_I}{\sqrt{2\pi r}} \cos \frac{\theta}{2} \left(1 + \operatorname{sen} \frac{\theta}{2} \operatorname{sen} \frac{3\theta}{2}\right) \\ \tau_{xy} &= -y \Re Z' = \frac{K_I}{\sqrt{2\pi r}} \cos \frac{\theta}{2} \operatorname{sen} \frac{\theta}{2} \cos \frac{3\theta}{2}\end{aligned}\tag{2.40}$$

donde: $y = r \operatorname{sen} \theta = 2r \operatorname{sen} \frac{\theta}{2} \cos \frac{\theta}{2}$

Para cargas cizallantes transversales (modo II) y longitudinales (modo III) se ha encontrado que las tensiones en la punta de la grieta son similares [107]. Para el modo II dichas tensiones se pueden calcular a partir de las siguientes ecuaciones:

$$\begin{aligned}\sigma_{xx} &= -\frac{K_{II}}{\sqrt{2\pi r}} \operatorname{sen} \frac{\theta}{2} \left(2 + \cos \frac{\theta}{2} \cos \frac{3\theta}{2}\right) \\ \sigma_{yy} &= \frac{K_{II}}{\sqrt{2\pi r}} \operatorname{sen} \frac{\theta}{2} \cos \frac{\theta}{2} \cos \frac{3\theta}{2} \\ \tau_{xy} &= \frac{K_{II}}{\sqrt{2\pi r}} \cos \frac{\theta}{2} \left(1 - \operatorname{sen} \frac{\theta}{2} \operatorname{sen} \frac{3\theta}{2}\right)\end{aligned}\tag{2.41}$$

En este mismo sentido, las tensiones en la punta de la grieta para el modo III de carga están dadas por:

$$\begin{aligned}\tau_{yz} &= \frac{K_{III}}{\sqrt{2\pi r}} \cos \frac{\theta}{2} \\ \tau_{xz} &= -\frac{K_{III}}{\sqrt{2\pi r}} \operatorname{sen} \frac{\theta}{2}\end{aligned}\tag{2.42}$$

En forma general, el análisis de tensiones bajo la mecánica de la fractura lineal elástica (MFLE) está completo cuando se usa la tenacidad a la fractura K , la tensión aplicada, un factor geométrico y las características de la longitud de la grieta, así como se muestra en la ecuación 2.43 .

$$K = Y\sigma\sqrt{\pi a}\tag{2.43}$$

donde K es el factor de intensidad de tensiones ($ksi\sqrt{pulg}$), Y es el factor geométrico, σ es la tensión aplicada (ksi) y a es la longitud característica de la grieta ($pulg$).

Asumiendo una deformación plástica pequeña en el campo lineal elástico, el factor de intensidad de tensión plana (K) puede aproximarse al factor de intensidad de deformación plana (K_{IC}) de acuerdo a la ecuación 2.44.

$$K = K_{IC} \left[1 + \frac{1,4}{B^2} \left(\frac{K_{IC}}{\sigma_{ys}} \right)^4 \right]^{\frac{1}{2}} \quad 2.44$$

donde B es el espesor y σ_{ys} es la resistencia a la fluencia.

2.9.6. Relación entre G y K

A partir de las ecuaciones encontradas para definir las tensiones y desplazamientos en el área cercana a la punta de la grieta (ilustrados en la Figura 2.16) es posible definir una relación entre la tasa de liberación de energía de deformación G y el factor de intensidad de tensiones K basada en la primera Ley de la Termodinámica.

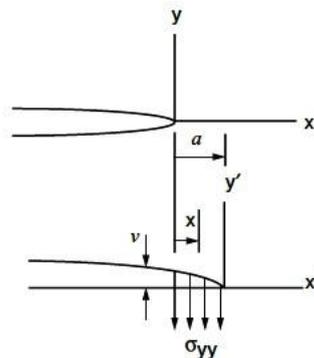


Figura 2.16. Tensiones y desplazamientos en la punta de la grieta [100].

Un extenso tratamiento matemático permite establecer que la relación entre G y K en el caso de tensión plana está dada por:

$$G = \frac{K_I^2}{E} \quad 2.45$$

En forma similar para el caso de deformación plana se tiene:

$$G = \frac{(1 - \nu^2)K_I^2}{E} \quad 2.46$$

2.9.7. Factor de corrección de la zona plástica

Este parámetro está relacionado con la presencia de una zona de deformación plástica en la punta de la grieta y la estimación del tamaño de dicha zona en materiales tecnológicamente importantes [100]. Irwin estimó un factor de corrección de la zona plástica postulando que las tensiones al frente de la punta de la grieta y en una pequeña región plástica pueden ser aproximadas por las soluciones dadas desde la mecánica lineal elástica [110], usando una longitud efectiva de grieta a_e definida por:

$$a_e = a + r_y \quad 2.47$$

donde a es la longitud real de la grieta y r_y es el factor de corrección por la presencia de una zona plástica aproximadamente circular, como se muestra en la Figura 2.17.

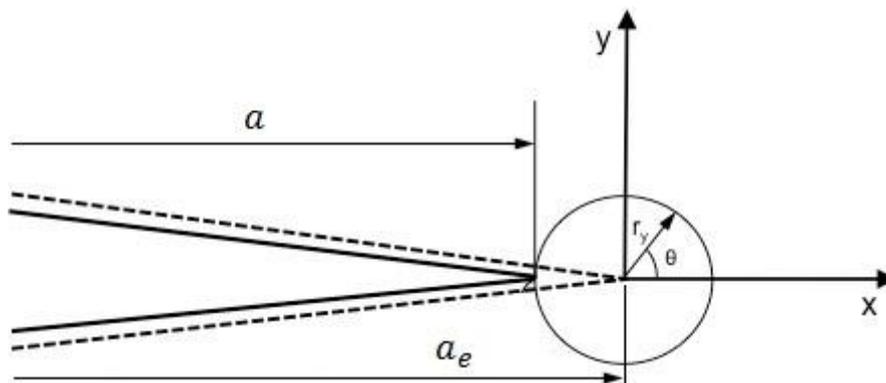


Figura 2.17. Representación esquemática de la longitud efectiva de la grieta.

Adaptado [111].

En el caso de tensión plana, el parámetro r_y se estima igualando las tensiones normales $\sigma_{yy}(r, 0)$ directamente al frente de la grieta a la tensión de fluencia uniaxial σ_{ys} del material. De la ecuación 2.40 se obtiene:

$$\sigma_{yy}(r, 0) = \frac{K}{\sqrt{2\pi r_y}} = \sigma_{ys} \quad 2.48$$

El factor de corrección de la zona plástica, para tensión plana generalizada, está dado por la siguiente ecuación:

$$r_y = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{K}{\sigma_{ys}} \right)^2 \quad 2.49$$

Bajo condiciones de deformación plana la fluencia puede ocurrir a altos niveles de tensión, un gran número de estimativas han sido realizadas asumiendo diferentes restricciones y criterios de fluencia [110]. En general se estima que el factor de corrección de la zona plástica para deformación plana está dado por:

$$r_{Iy} = \frac{1}{6\pi} \left(\frac{K_I}{\sigma_{ys}} \right)^2 \quad 2.50$$

Como resultado de una redistribución de tensiones debido a la fluencia, se espera que la deformación plástica se extienda en frente de la punta de la grieta más allá de lo indicado por los factores de corrección de la zona plástica. Por simplicidad, para los análisis de ingeniería se acepta como factor de seguridad que la zona plástica es igual al doble del factor de corrección, de tal forma que:

$$r_p \approx 2r_y = \frac{1}{\pi} \left(\frac{K}{\sigma_{ys}} \right)^2 \quad 2.51$$

$$r_{Ip} \approx 2r_{Iy} = \frac{1}{3\pi} \left(\frac{K_I}{\sigma_{ys}} \right)^2 \quad 2.52$$

La ecuación 2.51 hace referencia a tensión plana mientras que la ecuación 2.52 se refiere a deformación plana. En general, se acepta el uso del sufijo *I* para diferenciar entre cargamento por tensión plana y cargamento por deformación plana, siendo usado dicho sufijo en el segundo caso.

2.9.8. Desplazamiento por apertura de la punta de grieta (CTOD)

El desplazamiento por apertura de la grieta (COD, por sus siglas en inglés) en cualquier punto a lo largo de la grieta está definido como el doble del desplazamiento de la superficie de la grieta en dicha localización $COD \equiv 2v(-r, 0)$. Sin embargo, basándose en la aproximación de Irwin, el desplazamiento por apertura de la punta de la grieta (CTOD, por sus siglas en inglés) se ha caracterizado a partir del modelo propuesto por Wells [112, 113] que sugiere la equivalencia entre una grieta real de longitud $2a$ y zonas de deformación plástica circulares de radio r_y y una grieta efectiva puramente

elástica de longitud $2(a + r_y)$, de forma similar al esquema presentado en la Figura 2.17. En los trabajos realizados por Wells se determinó que durante el proceso de fractura de los materiales elasto-plásticos ocurre una deformación en la punta de la grieta que provoca una separación de las dos superficies en el extremo de la misma. El CTOD, designado usualmente por δ , busca caracterizar la capacidad del material de deformarse plásticamente antes de la fractura midiendo la separación de las dos superficies en el extremo de una grieta pre-existente, como puede verse en la Figura 2.18.

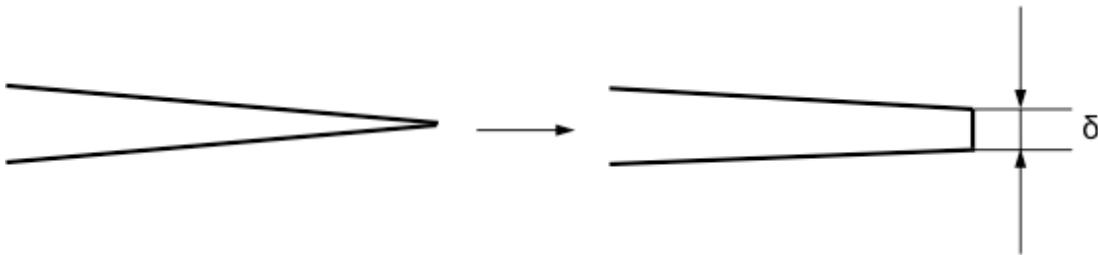


Figura 2.18. Representación esquemática de la deformación en la punta de una grieta durante la fractura de materiales elasto-plásticos [111].

Así pues, para tensiones en el régimen elástico aplicadas en la punta de la grieta y a partir de las ecuaciones 2.37 y 2.49 se obtiene:

$$v(-r_y, 0) = \frac{2}{E} \Im m \bar{Z}(z) = \frac{4K\sqrt{r_y}}{\sqrt{2\pi} E} = \frac{4K}{\sqrt{2\pi} E} \sqrt{\frac{1}{2\pi} \left(\frac{K}{\sigma_{ys}}\right)^2} = \frac{2K^2}{\pi E \sigma_{ys}} \quad 2.53$$

El CTOD (δ) está dado por:

$$\delta = 2v(-r_y, 0) = \frac{4K^2}{\pi E \sigma_{ys}} = \frac{4G}{\pi \sigma_{ys}} \quad 2.54$$

Este parámetro ha sido ampliamente utilizado para determinar la tenacidad a la fractura de los materiales elasto-plásticos [112, 113]. Sin embargo, la ecuación anterior se limita a las situaciones donde el concepto de K es aplicable, es decir, cuando la mecánica de la fractura lineal elástica (MFLE) todavía es válida. Fue propuesto por Burdekin y colaboradores un modelo para determinar la extensión de la zona plástica en una grieta en el estado de tensión plana [114, 115]. A partir de la siguiente ecuación puede determinarse el valor de CTOD cuando existe una zona plástica mayor.

$$\delta = \frac{8\sigma_{ys}}{\pi E} a \ln \left(\sec \left(\frac{\pi\sigma}{2\sigma_{ys}} \right) \right) \quad 2.55$$

El uso de CTOD para evaluar la tenacidad de los materiales se basa en la hipótesis de que existe un valor crítico de CTOD (δ_{cr}), este valor crítico es una propiedad que depende del material, la tasa de deformación y el estado de tensiones en la punta de la grieta. En la Figura 2.19 se presenta esquemáticamente dicha hipótesis; la Figura 2.19a se observa la grieta pre-existente, las Figuras 2.19b y 2.19c representan los valores sucesivos de CTOD correspondientes a las cargas aplicadas y en la Figura 2.19d se muestra la propagación de la fisura (Δa). El valor crítico de CTOD es el valor de δ que antecede inmediatamente el inicio de la propagación de la grieta pre-existente.

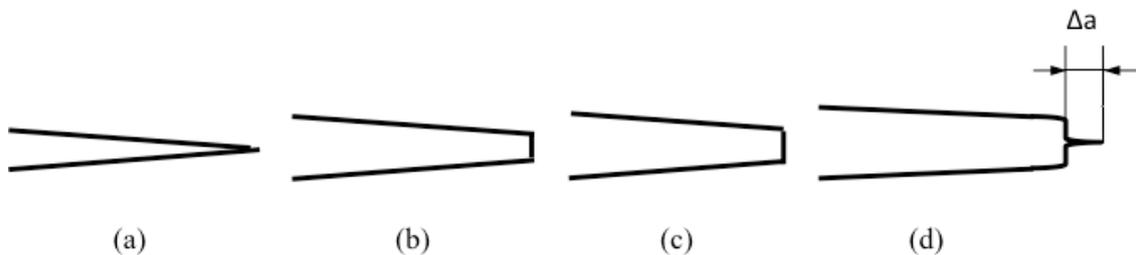


Figura 2.19. Representación esquemática del aumento del CTOD con la aplicación de la carga hasta la propagación de la pre-fisura [111].

El ensayo de CTOD se realiza en una muestra que presenta una entalla y una grieta pre-existente obtenida por fatiga para que se asemeje lo máximo posible a las condiciones críticas de una grieta real en la pieza, para la realización del ensayo se utiliza un sistema de flexión en tres puntos. El cálculo del valor de CTOD se realiza a partir de triángulos semejantes, asumiendo que la probeta es rígida y la componente plástica de deformación rota sobre un punto fijo, de acuerdo al esquema de la Figura 2.20.

Durante el ensayo son realizadas mediciones de desplazamiento de la apertura de la entalla usando un extensómetro (“clip gage”) y se lleva un registro de la carga aplicada vs este desplazamiento de la apertura, CMOD (*Crack Mouth Opening Displacement*).

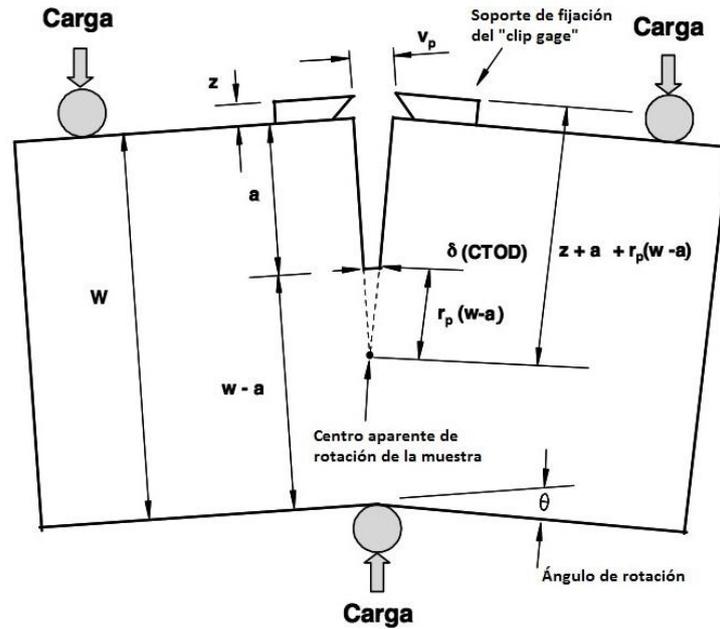


Figura 2.20. Representación esquemática de apertura de la grieta durante el ensayo de flexión para determinación del CTOD Adaptado de [116].

El CTOD (δ) se descompone en una componente plástica representada por la parte plástica del CMOD (V_p) y una componente elástica calculada a partir del valor del factor de intensidad de tensiones correspondiente a la carga aplicada (K), conforme la ecuación 2.56.

$$\delta = \frac{K^2(1 - \nu^2)}{2\sigma_{ys}E} + \frac{V_p}{1 + \frac{1}{0,4} \frac{(a + z)}{(w - a)}} \quad 2.56$$

donde: a es el tamaño de la grieta, z es la distancia desde el punto de apoyo del extensómetro hasta la superficie de la muestra, $(w - a)$ es la distancia del centro de rotación aparente hasta la punta de la grieta, y V_p como ya se mencionó es la componente plástica del CMOD, ilustrada en la Figura 2.21.

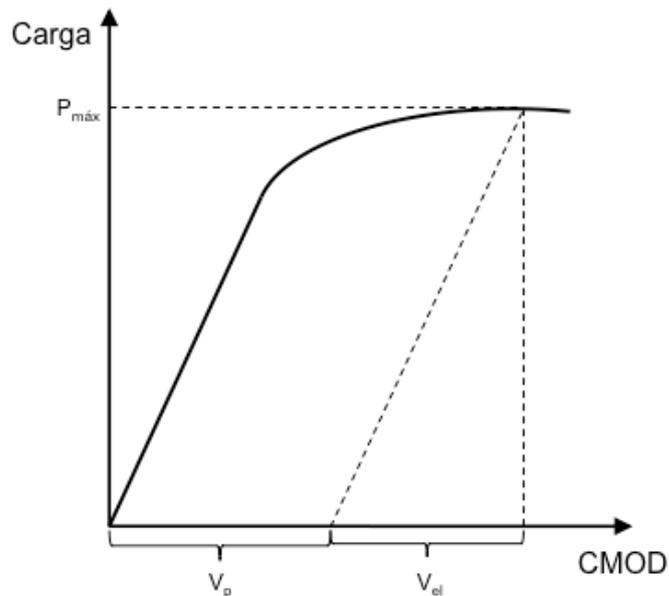


Figura 2.21. Representación esquemática de la obtención de V_p a partir del gráfico Carga-CMOD [111].

2.9.9. Tenacidad a la fractura en DSS

Las propiedades mecánicas de los DSS son excelentes en el intervalo entre -50 y 300°C , sin embargo, cuando este tipo de aceros es sometido a temperaturas mayores ocurren numerosas transformaciones de fase que dan lugar a la formación de precipitados, que como se mencionó anteriormente afectan las propiedades mecánicas, especialmente la tenacidad [117]. Empleando el ensayo de Charpy, se ha estudiado la influencia de la microestructura sobre la resistencia al impacto para aceros SAF 2205 y SAF 2507 a partir de tratamientos térmicos a temperaturas entre 500 y 900°C y tiempos de mantenimiento de 6 minutos, 1 hora y 10 horas [118]. La resistencia al impacto del acero SAF 2507 tratado térmicamente a 1100°C por media hora es de aproximadamente 300J [118, 119]. Se encontró una disminución en la energía de impacto absorbida con el aumento de la temperatura de envejecimiento; de igual manera, la energía absorbida disminuye con el incremento del tiempo de sostenimiento a una dada temperatura, como puede verse en la Figura 2.22. En este estudio también se determinó que existe una modificación en el mecanismo de fractura en función del tiempo (una hora de sostenimiento) y la temperatura de envejecimiento; así el material sometido a una temperatura de 600°C presenta una superficie de fractura dúctil con los

hoyuelos característicos de este tipo de fractura, el material mantenido a 700°C presenta una fractura mixta de casi clivaje y el acero expuesto a temperaturas entre 800 y 900°C presenta una fractura frágil. La disminución en la resistencia al impacto en este caso se ha atribuido principalmente a la precipitación de la fase sigma (σ) que ocurre durante el envejecimiento [118].

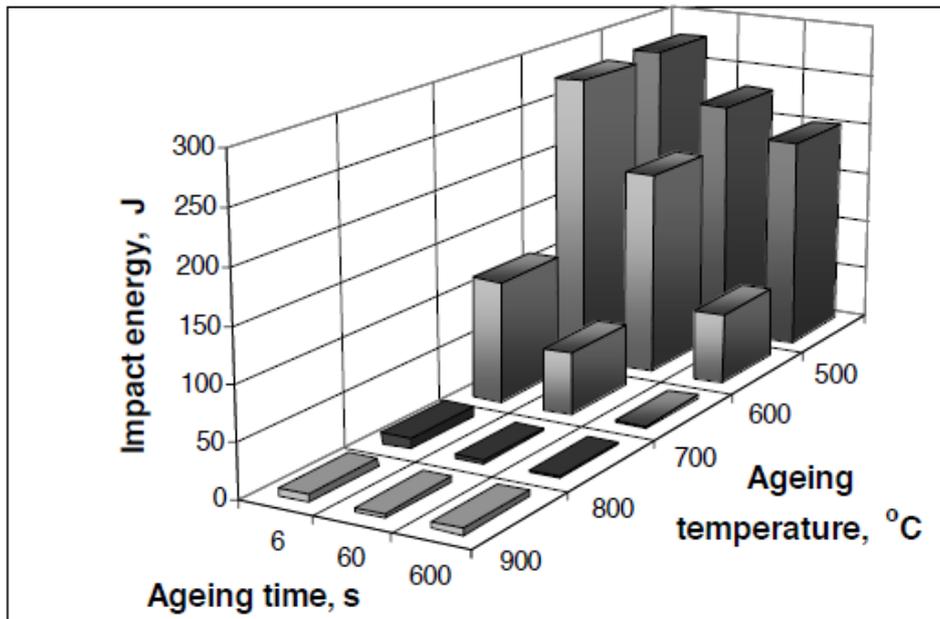


Figura 2.22. Influencia de la temperatura y tiempo de envejecimiento sobre la energía de impacto de un acero SAF 2507 [118].

Mediante ensayos de Charpy también se ha estudiado la variación de la morfología de la superficie de fractura y la tenacidad al impacto en función del tiempo de sostenimiento a 475°C, temperatura en la cual se ha observado la precipitación de la fase α' . Los tiempos de sostenimiento variaron entre 0 y 288 horas [119]. En este estudio se encontró que para el material tratado térmicamente entre 0 y 24h la resistencia al impacto se mantuvo prácticamente invariable y la energía absorbida promedio fue de 284J, la superficie de fractura tiene apariencia dúctil y las inclusiones presentes en el material actuaron como lugares de iniciación de la fractura. Para el material tratado durante 72 horas la energía absorbida disminuyó presentando un valor de 194J. La superficie de fractura tiene apariencia mixta, indicando que este tiempo de envejecimiento puede estar asociado a la transición dúctil-frágil. Las muestras sostenidas a 475°C entre 120 y 288 horas presentaron una superficie de fractura por clivaje en la fase ferrítica (fractura frágil) intercalada con hoyuelos de deformación en

la fase austenítica (fractura dúctil); en este caso la propagación de la grieta por clivaje en la ferrita es controlada por la plasticidad de la austenita circundante. La energía absorbida fue de 127J en el primer caso y de 43J en el segundo [119]. Así pues se demuestra que el tiempo de envejecimiento es crucial para la disminución de la tenacidad del material cuando éste se somete a una temperatura de 475°C; en este caso la fragilización es causada por la descomposición de la ferrita en una fase rica en cromo α' y una fase rica en hierro α . La formación de α' ocurre tanto por nucleación y crecimiento como por descomposición espinodal de la ferrita [119].

La tenacidad a la fractura de los aceros DSS también ha sido estudiada usando la técnica de CTOD. Se han encontrado altos valores de CTOD en aceros dúplex UNS S31803 y súper dúplex UNS S32760 ensayados a -40°C, siendo el valor de δ igual a 1,81mm y 1,87mm respectivamente [120]. En este mismo estudio se realizaron ensayos de impacto Charpy y se obtuvieron valores de tenacidad mayores que 50J hasta -100°C. En aceros súper dúplex SAF 2507 y Zeron 100[®], se obtuvieron valores de tenacidad entre 150 y 250 J a -40°C, los menores valores se obtuvieron cuando la entalla en V estaba orientada paralelamente a la dirección de laminación, de otro lado, cuando la entalla estaba en posición perpendicular a dicha dirección se observaron los valores más elevados de tenacidad [121].

El efecto del hidrógeno sobre la tenacidad a la fractura de los aceros dúplex ha sido estudiado a partir de ensayos de CTOD [122]. El acero en estudio fue un DSS SAF 2205, la carga de hidrógeno se realizó en forma catódica a temperatura ambiente usando una densidad de corriente constante de 30 mAcm⁻² y una solución de H₂SO₄ [1N] + 30 mgL⁻¹ de As₂O₃, la carga de hidrógeno se realizó durante 192 h (8 días), cada 28 horas se aplicó sobre la muestra una carga ténsil de 100 Kg. Este estudio permitió establecer que la carga de hidrógeno tiene como consecuencia una reducción en la resistencia al crecimiento de la grieta que se hace evidente tanto por la reducción en el valor de dJ/da como por la caída observada en la curva J-R, que puede verse en la Figura 2.23.

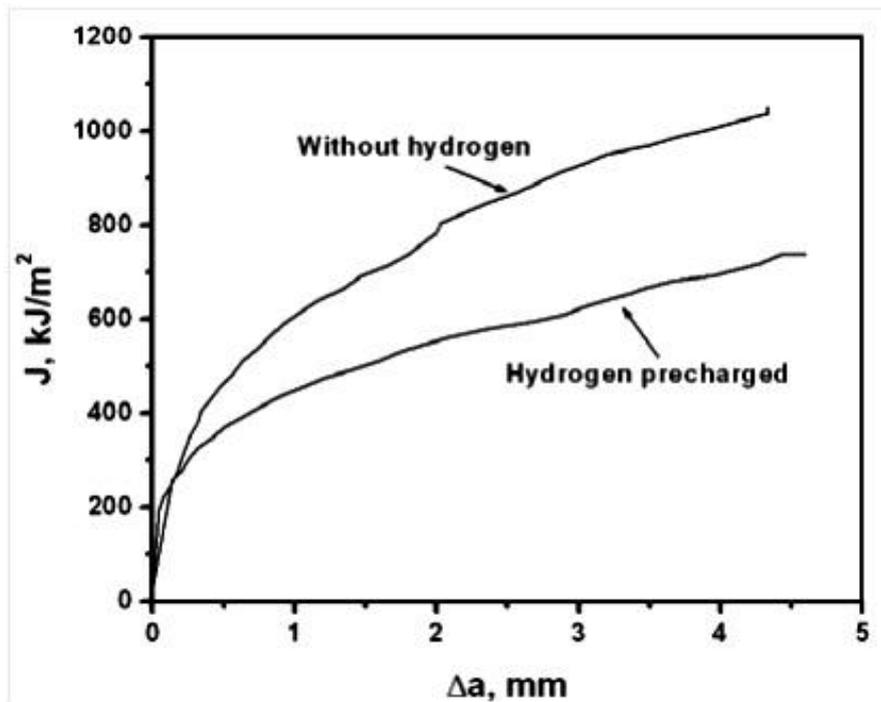


Figura 2.23. Curva J-R para un DSS SAF 2205 antes y después de la carga de hidrógeno [122].

Se encontró una disminución tanto del valor del CTOD como del valor de $d\delta/da$ de 11 y 9% respectivamente en el material cargado con hidrógeno en relación al material en estado como recibido. La iniciación del CTOD pasó de 0,482 a 0,430 mm y el valor $d\delta/da$ cayó de 0,2590 para 0,2380 en el material sometido a la carga de hidrógeno. Las fractografías permitieron establecer que en la fase ferrítica la fractura ocurre por casi-clivaje mientras que en la fase austenítica la fractura se da por un mecanismo dúctil de coalescencia de micro hoyuelos. De igual forma se estableció que el crecimiento de la grieta ocurre principalmente a lo largo de los límites de fase γ/α [122].

La influencia del hidrógeno proveniente del proceso de protección catódica sobre la susceptibilidad a la fractura de un acero dúplex con 25%Cr ha sido estudiada en ensayos de CMOD (*crack mouth opening displacement*). El acero en cuestión presentó un porcentaje de ferrita de 46% y un espaciado inter austenítico de 13 μm [12]. Las muestras ensayadas tienen forma rectangular de 9 mm x 12 mm y poseen una entalla preparada por electroerosión de 1 mm, adicionalmente una pre-fisura de 1mm fue obtenida por fatiga. La carga catódica de hidrógeno se realizó en una solución de agua de mar sintética

(NaCl 3,5%) y se usó un potencial de -1050 mV SCE. Durante el ensayo se aplicó una tensión entre 450 y 550 MPa. El CMOD fue registrado hasta la fractura del material. Se encontraron tasas de crecimiento estable de la grieta entre $2,2E-10$ y $1,5E-08$ m/s. Para la predicción del inicio de la grieta se realizó una simulación por elementos finitos incluyendo la dependencia de elementos cohesivos relativos al hidrógeno en el formato de la grieta. El mejor resultado para el ajuste de los resultados experimentales fue obtenido para una tensión de cohesión crítica inicial de 2200 MPa ($\sigma_c = 3,7\sigma_{ys}$) y una separación $\delta_c = 0,005$ mm, sin embargo no existen valores comparables en la literatura para este tipo de aceros [12].

2.9.10. Mecanismos de fractura asociados a la fragilización por hidrógeno

Existen diversos mecanismos que buscan describir el comportamiento micromecánico al frente de una grieta en presencia de hidrógeno. En general estos mecanismos están basados en la teoría de la mecánica de la fractura elasto-plástica. Sin embargo, la presencia del hidrógeno cerca de la punta de la grieta genera una zona altamente deformada, lo que difiere de la teoría clásica, por esta razón deben incluirse factores que describan dicha plasticidad [123]. Los mecanismos más citados y aceptados son los de Decoherión inducida por hidrógeno (HEDE, por sus siglas en inglés) y el de Plasticidad localizada inducida por hidrógeno (HELP, por sus siglas en inglés). A continuación se hará una breve descripción de dichos mecanismos.

2.9.10.1. Decoherión inducida por hidrógeno (HEDE)

La decoherión inducida por hidrógeno es uno de los modelos más antiguos para describir la fragilización por hidrógeno en metales, este modelo fue originalmente propuesto por Troiano en 1960 [124] y posteriormente desarrollado por Oriani y colaboradores [71] y Gerberich y colaboradores [125]. HEDE se basa en la hipótesis de que la presencia del hidrógeno intersticial genera una dilatación en la red cristalina que disminuye la resistencia cohesiva y consecuentemente la energía necesaria para la fractura. Así pues, la barrera de energía para la decoherión decrece tanto para la fractura por clivaje como para la fractura intergranular. En este mecanismo se supone que la fractura se

iniciará en la zona de mayor tensión hidrostática a alguna distancia al frente de la punta de la grieta. De este modo, la tenacidad a la fractura global es descrita en función de la tenacidad a la fractura en la punta de la grieta y del contenido de hidrógeno de acuerdo a la ecuación 2.57.

$$K_{Ith} = \frac{1}{\beta'} \exp \left[\frac{(k_{IG} - \alpha C_H)^2}{\alpha'' \sigma_{ys}} \right] \quad 2.57$$

donde K_{Ith} es la tenacidad a la fractura global, k_{IG} es la tenacidad a la fractura crítica localizada, C_H es la concentración de hidrógeno (fracción de átomos) y σ_{ys} es la resistencia a la fluencia del material, $\alpha = 0,5 \frac{\text{MPa m}^{1/2}}{\text{fracción atómica}}$, α'' y β' son parámetros determinados por elementos finitos a partir de datos experimentales. Se ha encontrado que las siguientes características están asociadas a una disminución de la tenacidad a la fractura tanto local como global: materiales con alta resistencia a la fluencia, incremento de la presión de hidrógeno o de la concentración interna de dicho elemento, elevada segregación de metaloides en borde de grano, una disminución en el módulo elástico, entre otras [123].

2.9.10.2. Plasticidad localizada inducida por hidrógeno (HELP)

La plasticidad localizada inducida por hidrógeno implica que el movimiento de las dislocaciones sobre ciertos planos preferenciales en la punta de la grieta se ve facilitado por la presencia de hidrógeno atómico. El movimiento de las dislocaciones compite con otros obstáculos como por ejemplo los campos de tensión generados por otra dislocación; el hidrógeno actúa como un blindaje en dichos campos de tensión facilitando el camino para la dislocación que se está moviendo. Esta situación genera un ablandamiento local que resulta en la coalescencia de microhoyuelos a lo largo de los planos de menor resistencia al cizallamiento dando como resultado el agrietamiento [87, 123]. A continuación se describen los pasos sucesivos que dan lugar al agrietamiento por HELP y que pueden observarse en la Figura 2.24: inicialmente son activados los planos de deslizamiento en la punta de la grieta (1), posteriormente se genera la zona de plasticidad localizada por la presencia del hidrógeno (2), lo que conlleva a un aprisionamiento de las dislocaciones cerca de un obstáculo (3) dando lugar

a la nucleación de la grieta debido al incremento localizado de las tensiones (4), finalmente la grieta se abre por decohesión cizallante a lo largo del plano de deslizamiento (5).

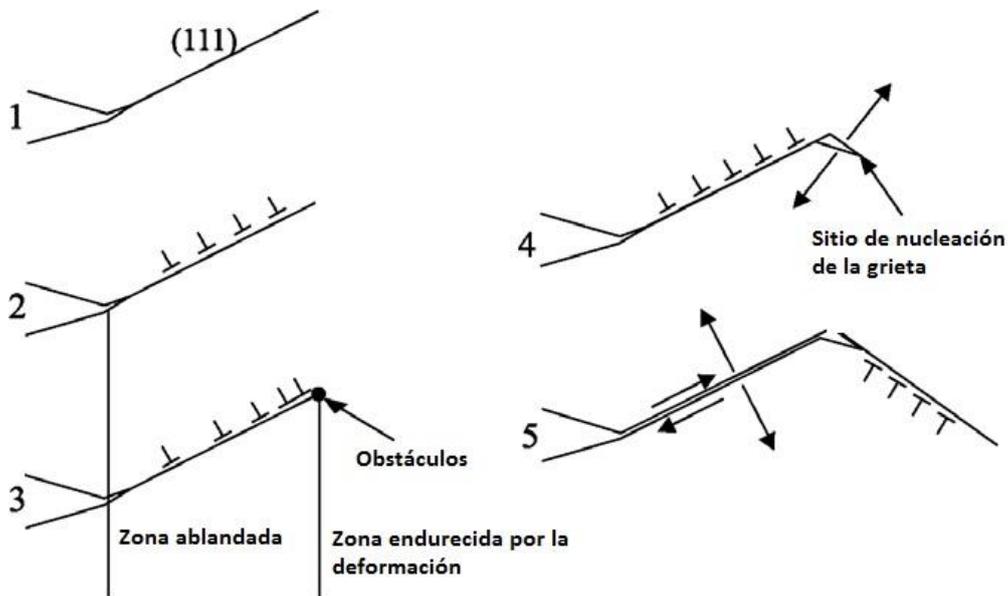


Figura 2.24. Pasos sucesivos en la nucleación de una grieta según el mecanismo de plasticidad localizada inducida por hidrógeno (HELP). Adaptado de [126].

Este mecanismo fue inicialmente propuesto por Birnbaum y colaboradores [127], posteriormente Sofronis y colaboradores [128-130] describieron matemáticamente la localización de un deslizamiento en un número limitado de planos de deslizamiento en presencia de hidrógeno en metales FCC, según la ecuación 2.58:

$$\sigma_y(\varepsilon_p, c) = \sigma_0(c) \left(1 + \varepsilon_p / \varepsilon_0 \right)^N \quad 2.58$$

donde $\sigma_0(c)$ es la tensión de fluencia en presencia de hidrógeno, siendo que $\sigma_0(0)$ corresponde a la tensión de fluencia del material en ausencia de hidrógeno. En consecuencia $\varepsilon_0 = \sigma_0 / E$ siendo E el modulo elástico del material y N es el exponente de endurecimiento. La expresión lineal que describe la dependencia de la tensión de fluencia con el hidrógeno está dada por:

$$\sigma_0(c) = \sigma_0[(\xi - 1)c + 1] \quad 2.59$$

donde $\xi \leq 1$ es el parámetro de ablandamiento.

La tensión localizada disminuye con el aumento de la concentración de hidrógeno. El micromecanismo relacionado con el ablandamiento localizado propuesto está basado en el concepto de que existe una atmósfera de hidrógeno alrededor de cada dislocación. En el caso de dos dislocaciones de borde paralelas, la atmósfera de hidrógeno de las mismas puede interactuar de tal forma que las dislocaciones sean atraídas una hacia otra. Si las dislocaciones tienen vectores de Burger opuestos éstas pueden ser repelidas por la interacción de las respectivas atmósferas de hidrógeno. Las fuerzas atractivas entre las atmósferas de hidrógeno de dislocaciones que se encuentran en el mismo plano de deslizamiento pueden dar lugar a una alta densidad de dislocaciones y a una alta concentración de hidrógeno lo que tiene como consecuencia una disminución en la tensión local necesaria para iniciar el deslizamiento. Se ha observado sin embargo, que en los aceros inoxidable severos deslizamientos localizados están acompañados de incrementos en la tensión de fluencia macroscópica. De otro lado, deslizamientos localizados, especialmente en la superficie pueden actuar como sitios de iniciación de la fractura [123].

Independientemente del mecanismo usado para explicar la fragilización de los materiales bajo la acción del hidrógeno, se ha determinado que cuando se incrementa la concentración de hidrógeno en la punta de una grieta se favorece la propagación de la misma. Puede pensarse que la respuesta de la punta de una grieta a la acción de esfuerzos o tensiones en presencia de hidrógeno está dada por una competición entre la decohesión atómica de la red y la emisión de dislocaciones, la respuesta puede ser frágil o dúctil, en cualquier caso dicha respuesta estará dada por un nivel de tensiones (local) inferior al que precisería en ausencia de hidrógeno [123].

3. Planteamiento del problema

3. Planteamiento del Problema

La bibliografía y literatura revisada ponen en evidencia que los estudios realizados en los últimos años para evaluar la interacción del hidrógeno con la microestructura del material han estado enfocados en aceros inoxidables dúplex. Sin embargo, pocos trabajos han sido publicados en cuanto a los sitios de atrapamiento y energía de interacción trampa/hidrógeno en dichos aceros [6, 7, 92]. Estos conceptos son fundamentales para el entendimiento de la fragilización por hidrógeno que ha sido observada durante el servicio de los DSS principalmente en procesos que envuelven protección catódica. Los aceros inoxidables súper dúplex han sido desarrollados para aplicaciones donde se requiere, principalmente, una mayor resistencia a la corrosión por picadura, por lo que su uso tiende a crecer en las industrias papelera, química y petroquímica, así como en aplicaciones que envuelven agua de mar. A pesar de la elevada resistencia mecánica y a la corrosión que presentan los SDSS se han reportado casos de fragilización por hidrógeno en servicio de estos materiales [88, 98]. En la literatura no se encuentra suficiente información sobre la difusión, atrapamiento y fragilización por hidrógeno de los aceros inoxidables súper dúplex; así mismo no se encuentran estudios que relacionen las condiciones microestructurales del material con el fenómeno difusivo ni las consecuencias que dicho fenómeno puede tener sobre la tenacidad a la fractura de este tipo de aceros.

4. Objetivos

4. Objetivos

Así pues los objetivos que se proponen en este trabajo son los siguientes:

4.1. Objetivo General

Evaluar la influencia de la microestructura sobre la difusión y fragilización por hidrógeno del acero súper dúplex SAF 2507.

4.2. Objetivos Específicos

- Estudiar la relación entre la microestructura del SAF 2507 y los parámetros de permeación de hidrógeno.
- Determinar el rol de las características microestructurales sobre la difusión del hidrógeno en el acero SAF 2507.
- Evaluar la relación entre la microestructura y la tenacidad a la fractura del SAF 2507 en presencia de hidrógeno.

5. Metodología Experimental

5. Metodología Experimental

Durante el desarrollo de esta tesis se utilizaron dos técnicas experimentales para evaluar la influencia de la microestructura sobre la difusión del hidrógeno y la fragilidad por hidrógeno del acero UNS S32750. La interacción del hidrógeno con el material metálico fue evaluada usando permeación electroquímica de hidrógeno. La influencia del hidrógeno sobre la tenacidad a la fractura fue estudiada utilizando la técnica de *Crack Tip Opening Displacement* (CTOD). En este capítulo se hará una descripción de las técnicas experimentales usadas incluyendo la preparación de las muestras y la caracterización del material de estudio.

5.1. Preparación de muestras

El material utilizado es un acero inoxidable súper dúplex UNS S32750. Las muestras del material fueron obtenidas de un tubo de 10mm de espesor. La composición química del acero se presenta en la Tabla 5.1.

Tabla 5.1 Composición química del acero en estudio

Elemento	C	Cr	Ni	Mo	N	Cu	W	Fe	PREN
%	0,031	25,38	6,72	3,80	0,21	0,14	0,02	Bal	≈ 41,4

El número PREN fue calculado a partir de la composición química según la ecuación 2.1. El resultado obtenido está en concordancia con lo esperado para los aceros SDSS, que exhiben valores de resistencia equivalente a la corrosión por picadura mayores que 40.

Las muestras metálicas para los ensayos se obtuvieron tanto en el sentido longitudinal como transversal a la laminación del tubo. Se realizaron tratamientos térmicos a 1050 y 1300°C en un horno con atmósfera controlada de argón. El tiempo de sostenimiento fue de una hora seguido por un enfriamiento en agua. Así pues los estados metalúrgicos estudiados para evidenciar la influencia de la microestructura sobre la difusión del hidrógeno corresponden al material en estado como recibido longitudinal y transversal

(CRL y CRT, respectivamente) y tratado térmicamente a 1050 y 1300°C (TT1050 y TT 1300, respectivamente).

5.2. Caracterización de la microestructura

La microestructura del material en estudio se caracterizó utilizando la técnica metalográfica. Para la obtención de las imágenes se utilizó un microscopio óptico y un microscopio electrónico de barrido (SEM, por sus siglas en inglés), ambos de marca Zeiss. La superficie de las muestras fue lijada con lijas para uso metalográfico desde granulometría 220 hasta 1500, posteriormente fueron pulidas con pasta de diamante de 3µm hasta obtener acabado espejo. Para evidenciar la microestructura las superficies pulidas fueron sometidas a un ataque químico por inmersión usando para ello una solución de Behara modificada (60ml H₂O, 40 ml HCl y 1g de K₂S₂O₅), el tiempo de ataque fue de 60 segundos.

5.2.1. Cuantificación de fases en la microestructura del material

La cuantificación de las fases (austenita y ferrita) presentes en cada una de las muestras se realizó a partir de 20 micrografías tomadas con un aumento de 200X. Las micrografías fueron obtenidas usando el software AxioVision Rel 4.7. acoplado al microscopio óptico. El tratamiento de las imágenes y la cuantificación de las fases se realizaron usando el software Image-Pro Plus y Adobe Photoshop 7.0.

5.2.2. Medición del espaciamiento interaustenítico

La medición del espaciamiento interaustenítico se realizó de acuerdo a los lineamientos de las normas ASTM E112-96 y DVN-RP-F112 usando el software image J. Para cada estado metalúrgico estudiado se obtuvieron 20 micrografías tomadas con un aumento de 200X, se trazaron cuatro rectas paralelas y se midieron los granos ferríticos como se muestra en la Figura 5.1. El espaciamiento entre los granos de austenita está dado por el tamaño de grano ferrítico. Una vez que las medidas fueron realizadas, se calculó el promedio del espaciamiento interaustenítico de acuerdo a la ecuación 5.1

$$\bar{x} = \frac{\sum x_i}{n} \quad 5.1$$

donde x representa el valor de la medida individual y n el número total de medidas realizadas. Los trazos amarillos en la Figura 5.1 corresponden a la medición de la medida individual x .

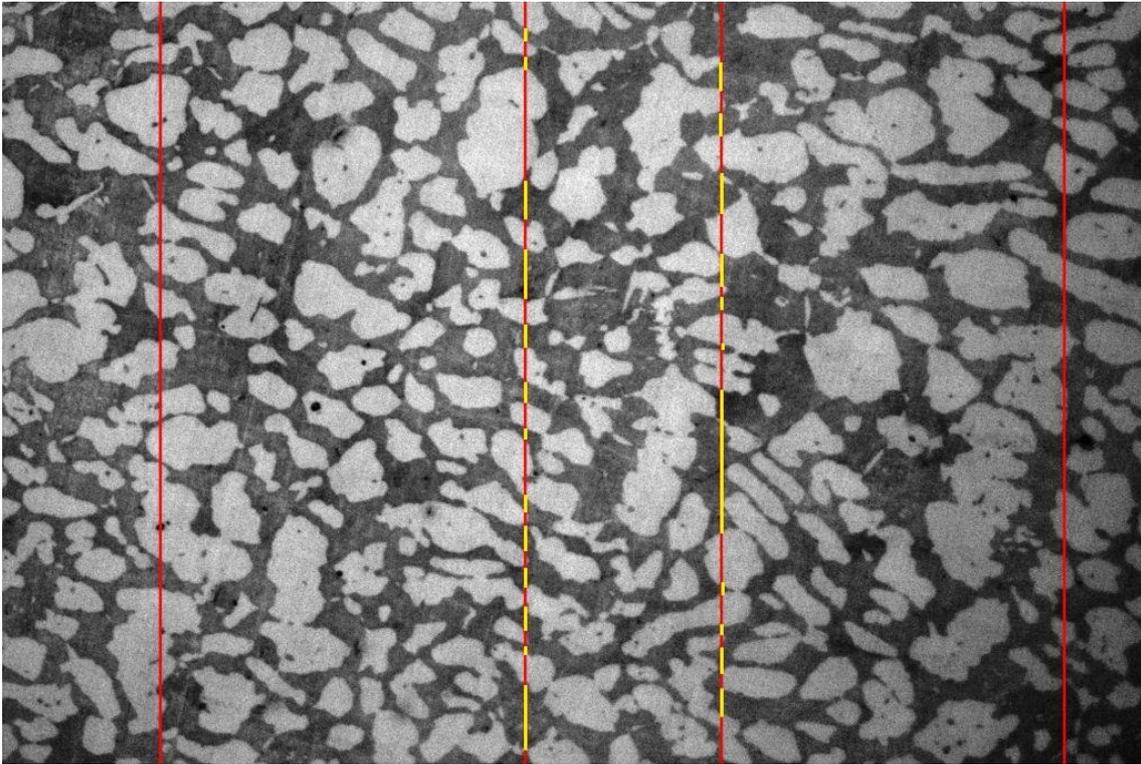


Figura 5.1. Representación esquemática de la medición del espaciamiento interaustenítico en el acero en estado CRT.

Para calcular la desviación estándar de las medidas individuales se utiliza la siguiente ecuación:

$$s = \left[\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n - 1} \right]^{1/2} \quad 5.2$$

El intervalo de confianza de 95% se calcula a partir de la ecuación 5.3.

$$95\%IC = \frac{t \cdot s}{\sqrt{n}} \quad 5.3$$

donde t es un factor multiplicador que depende del número total de mediciones realizadas n y su valor está tabulado en la Norma ASTM E112-96. De igual manera, debe calcularse el porcentaje de exactitud relativa de las mediciones ($\%RA$), indicado en la ecuación 5.4.

$$\%RA = \frac{95\%IC}{\bar{X}} \cdot 100 \quad 5.4$$

Como regla general el valor de $\%RA$ no debe ser mayor que 10%, en caso de ser superior, nuevas mediciones deberán ser realizadas.

5.3. Permeación electroquímica de hidrógeno

Para los ensayos de permeación de hidrógeno se cortaron muestras con un área aproximada de 2cm^2 . Las muestras fueron sometidas a un proceso de pulido mecánico usando lijas para uso metalográfico de granulometría 180 hasta alcanzar un espesor aproximado de 0,4mm. Una vez alcanzado este espesor la superficie fue pulida secuencialmente hasta granulometría 1500. Una vez pulidas, las muestras se lavaron con agua y jabón. Finalmente, se realizó un lavado ultrasónico usando alcohol por 5 minutos. Posteriormente las muestras se secaron con aire frío. Sobre la superficie de salida del hidrógeno se depositó una película de níquel de $20\mu\text{m}$ de espesor con el objetivo de prevenir la formación de un óxido pasivante. La solución usada para la electrodeposición del níquel está constituida por $240\text{gL}^{-1}\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 60\text{gL}^{-1}\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 20\text{gL}^{-1}\text{H}_3\text{BO}_3 + 6.8\text{mL}^{-1}\text{CH}_3\text{COOH} + 0.2\text{gL}^{-1}$ de lauril NaSO_4 ; como contraelectrodo se utilizó níquel electrolítico y se aplicó una densidad de corriente de $0,03\text{Acm}^{-2}$, el tiempo de exposición fue de 33 minutos.

Los ensayos de permeación se realizaron utilizando una celda electroquímica tipo Devanathan y Stachurski [77] constituida por el material en estudio como electrodo de trabajo, un electrodo de platino como contraelectrodo y un electrodo de calomel saturado (SCE) como electrodo de referencia. El electrolito base utilizado tanto para la generación como para la detección del hidrógeno fue NaOH 0,1M. En la celda de generación se adicionaron 2mgL^{-1} As_2O_3 con el fin de facilitar el ingreso del hidrógeno a la membrana. Para la generación de hidrógeno se aplicó una densidad de corriente catódica de

10mAcm⁻² usando para ello un galvanopotenciostato de marca Ivium referencia CompactStat.e ±30mA @ ±10V. El lado de detección fue mantenido a un potencial constante de +300mV vs SCE usando un galvanopotenciostato de marca Autolab referencia PGSTAT302F. La adquisición de la curva de permeación (i vs t) se realizó usando el software Autolab Nova acoplado al potenciostato PGSTAT302F. Durante todo el tiempo de realización del ensayo se inyectó nitrógeno gaseoso en los dos compartimentos de la celda. La temperatura del ensayo se mantuvo constante a 25°C usando un baño termostatizado. En la Figura 5.2 se presentan un esquema de la celda de permeación tipo Devanathan y una imagen real de la celda utilizada en los ensayos.

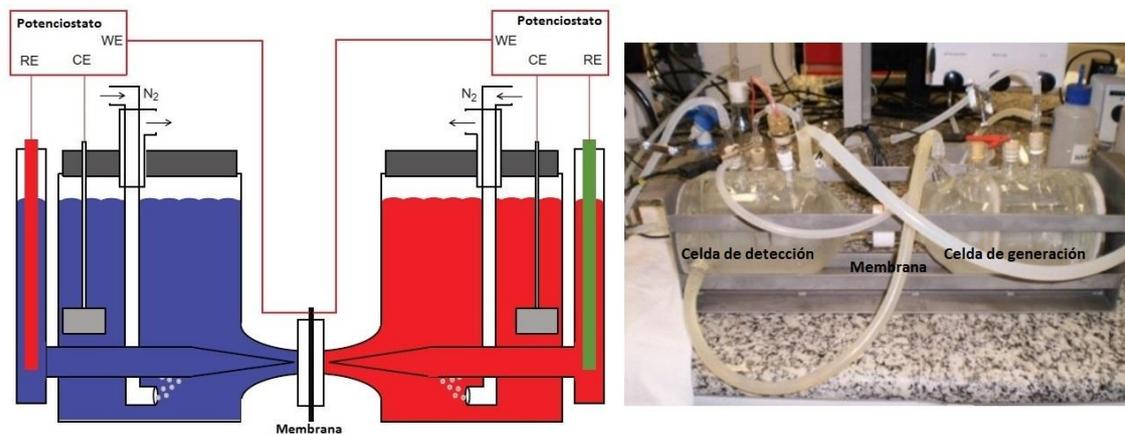


Figura 5.2. Diagrama de la celda de permeación. Adaptado de [131]. En la Figura de la derecha se presenta la celda usada en el desarrollo de esta tesis.

5.4. Ensayos de CTOD

Los ensayos de tenacidad a la fractura fueron realizados según la técnica de CTOD descrita en las Normas BS 7448-1:1991 *Fracture mechanics toughness tests — Part 1: Method for determination of K_{Ic} , critical CTOD and critical J values of metallic materials* y ASTM E1820-01 *Standard Test Method for Measurement of Fracture Toughness* [132, 133]. El principio del ensayo consiste en someter una muestra que presenta una entalla a un proceso de pre-agrietamiento por fatiga aplicando una fuerza variable dentro de ciertos límites controlados. Después de esto la probeta es sometida a la aplicación de una carga monotonía creciente hasta el punto donde ocurre el crecimiento

frágil de la grieta o hasta alcanzar la carga máxima (la cual será definida posteriormente). Durante el ensayo se registra la fuerza aplicada en función del desplazamiento. A partir de este registro puede definirse un punto específico que depende de algunos criterios; el punto es analizado y si cumple los criterios de evaluación, el punto será utilizado para determinar la tenacidad a la fractura en el estado plano de deformación (K_{IC}). Si los criterios de evaluación para el cálculo de K_{IC} no se cumplen, el mismo punto será utilizado para determinar un valor crítico de CTOD [134].

Para el ensayo de flexión en tres puntos se utilizaron muestras con geometría rectangular como se observa en la Figura 5.3.

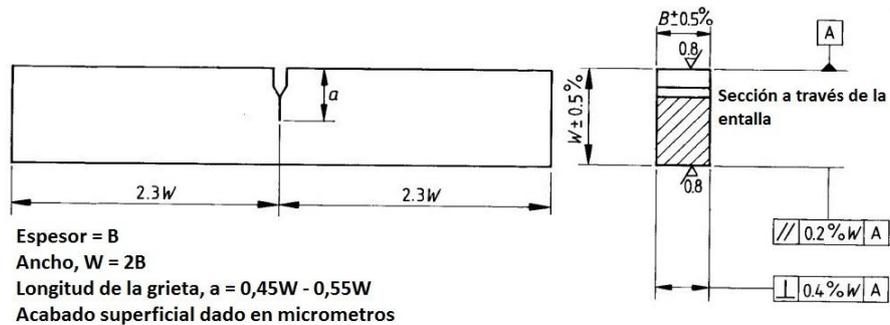


Figura 5.3. Dimensiones y tolerancias dimensionales para la muestra usada en el ensayo de flexión en tres puntos. Adaptado de [132].

Las dimensiones de la muestras se seleccionaron con el objetivo de tener una área de carga de hidrógeno similar a la usada en los ensayos de permeación. Tres probetas fueron sometidas al ensayo de flexión en tres puntos para el material en estado TT1300. Las muestras fueron producidas por procesos de mecanizado y la entalla fue obtenida por un proceso de electro-erosión, en la Figura 5.4. se presenta una imagen de una de las muestras usadas en este estudio.

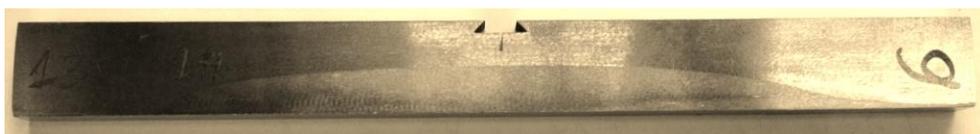


Figura 5.4. Probeta para el ensayo de CTOD.

Se realizaron ensayos en probetas sometidas a carga de hidrógeno y en muestras sin hidrogenar. En la Tabla 5.2 se presentan las dimensiones usadas en dichos ensayos.

Tabla 5.2 Dimensiones de las muestras sometidas a ensayos de CTOD

Nombre de la muestra	Estado	Ancho W (mm)	Entalla (mm)
CP2	Sin hidrógeno	14,89	5,06
CP3	Hidrogenado	15,05	5,33
CP4	Sin hidrógeno	15,03	4,94
CP5	Sin hidrógeno	14,97	5,03
CP6	Hidrogenado	14,96	5,16
CP8	Sin hidrógeno	15,02	5,10
CP9	Hidrogenado	14,99	5,02

Los ensayos de CTOD fueron realizados usando una máquina servohidráulica de marca Instron Modelo 8801 con una celda de carga de capacidad máxima de 100 kN, como la mostrada en la Figura 5.5.

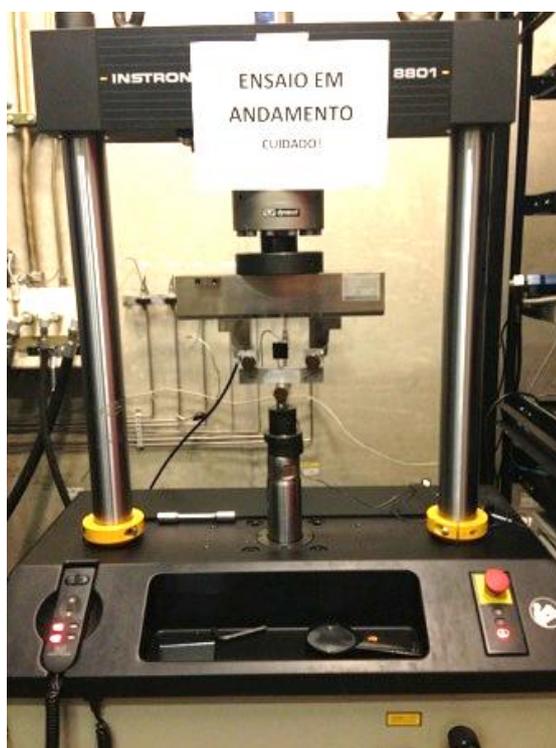


Figura 5.5. Máquina servohidráulica usada para los ensayos de CTOD.

5.4.1. Carga de hidrógeno

La hidrogenación de las muestras correspondientes al estado TT 1300 se realizó en una celda diseñada por el *Laboratorio de Ensaaios Não Destrutivos, Corrosão e Soldagem –LNDC–* de la Universidad Federal de Rio de Janeiro. En la Figura 5.6 se presenta un esquema de la celda usada para la carga de hidrógeno en las muestras de CTOD. Las muestras fueron pintadas con una cinta aislante líquida marca Quimatic para evitar la hidrogenación del área total y dejar expuesta a la carga de hidrógeno solamente la región de la entalla incluyendo la pre-grieta obtenida por fatiga. El área expuesta a la carga de hidrógeno es aproximadamente igual a la usada durante los ensayos de permeación electroquímica de hidrógeno. El tiempo de hidrogenación fue de dos meses aproximadamente.

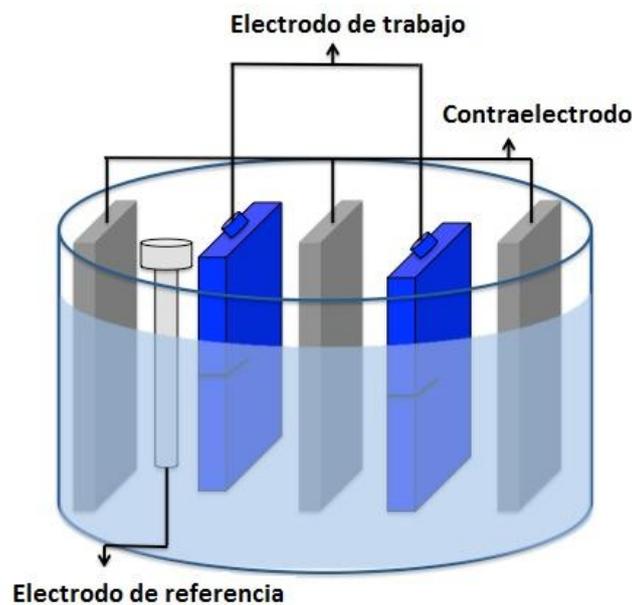


Figura 5.6. Esquema representativo de la celda usada para la carga de hidrógeno en las probetas del ensayo de CTOD. Adaptado de [111].

5.4.2. Pre-agrietamiento por fatiga

Las superficies de las muestras fueron pulidas y posteriormente se marcaron dos líneas perpendiculares a la punta de la entalla a distancias de 1,5 y 2 mm, con el objetivo de servir como guía durante el crecimiento de la pre-grieta hasta el tamaño determinado. Una vez marcadas dichas líneas las muestras fueron sometidas a cargas cíclicas con el objetivo de propagar la pre-

grieta por fatiga, se espera que la propagación de la pre-fisura se dé desde la punta de la entalla hasta la marca situada a la distancia de 2mm. Para la geometría rectangular usada durante el ensayo el valor de la fuerza mínima para la aplicación de la carga cíclica se calcula a partir de las ecuaciones 5.9 y 5.10.

$$F_{m\acute{a}x} = \frac{B(W - a)^2(\sigma_{ys} + \sigma_R)}{4S} \quad 5.9$$

La fuerza mínima está dada por:

$$F_{m\acute{i}n} = \frac{F_{m\acute{a}x}}{0,1} \quad 5.10$$

donde B es el espesor de la muestra, W es el ancho, a es la longitud nominal de la grieta, σ_{ys} es la resistencia a la fluencia del material, σ_R es la resistencia a la tracción del material y S es la distancia entre los rodillos de apoyo.

Para que el ensayo sea válido los siguientes criterios en relación al tamaño de la muestra y de la pre-fisura deben cumplirse:

- $0,45 \leq a_0/W \leq 0,7$
- La propagación de la grieta por fatiga debe ser mayor que 1,3mm o 2,5% del ancho de la muestra W (lo que sea mayor).
- La diferencia entre dos medidas de la longitud de la grieta en la superficie de la muestra (medidas a $\pm 0,05$ mm) no deberá ser superior al 10% del promedio de las dos mediciones.

5.4.3. Ensayo de fractura

Este ensayo fue realizado usando el mismo equipo empleado para la obtención de la pre-fisura por fatiga controlando el desplazamiento a una velocidad de 1 mm min^{-1} para el material que no fue sometido a la carga de hidrógeno y de $0,01 \text{ mm min}^{-1}$ ($0,0067 \text{ MPa m}^{1/2} \text{ s}^{-1}$) para las muestras hidrogenadas. Esta velocidad de ensayo es aproximadamente 100 veces menor que el valor mínimo estipulado por la norma BS 7448-1 ($0,5 \text{ MPa m}^{1/2} \text{ s}^{-1}$) y se seleccionó con el objetivo de permitir la interacción del hidrógeno atrapado con el material

durante el proceso de deformación causado por el ensayo de CTOD. La muestra fue centralizada y alineada en la posición correcta en relación a la distancia entre los rodillos de apoyo del equipo para garantizar que la aplicación de la carga esté centralizada. Para ello, la distancia entre los apoyos S se ajusta al valor de $4W \pm 0,2W$. La muestra se centraliza de tal manera que la punta de la grieta esté alineada con la mitad de la distancia entre el centro de los rodillos de apoyo con una precisión de $\pm 1\% S$ y perpendicular a los rodillos con una precisión de $\pm 2^\circ$ [134]. Antes del inicio del ensayo se realizó la calibración tanto del equipo como del extensómetro (*clip-gage*) con el objetivo de garantizar la precisión de los valores de carga aplicados y de los valores medidos. En la Figura 5.7 se observa la disposición de la probeta y el extensómetro durante el ensayo de flexión en tres puntos para la determinación del CTOD.

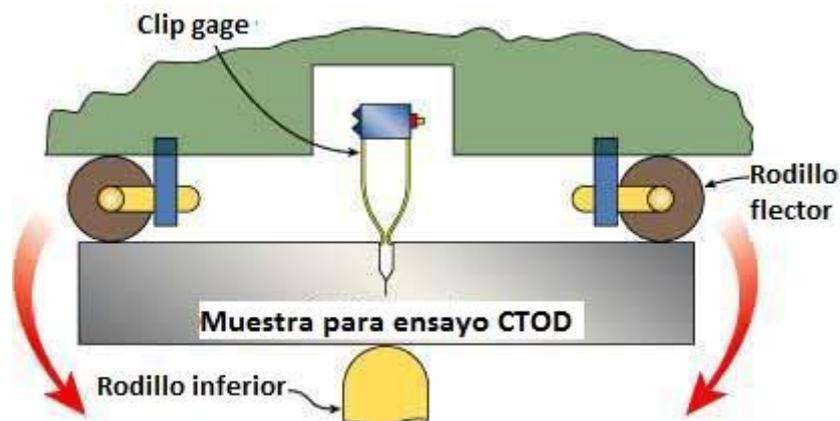
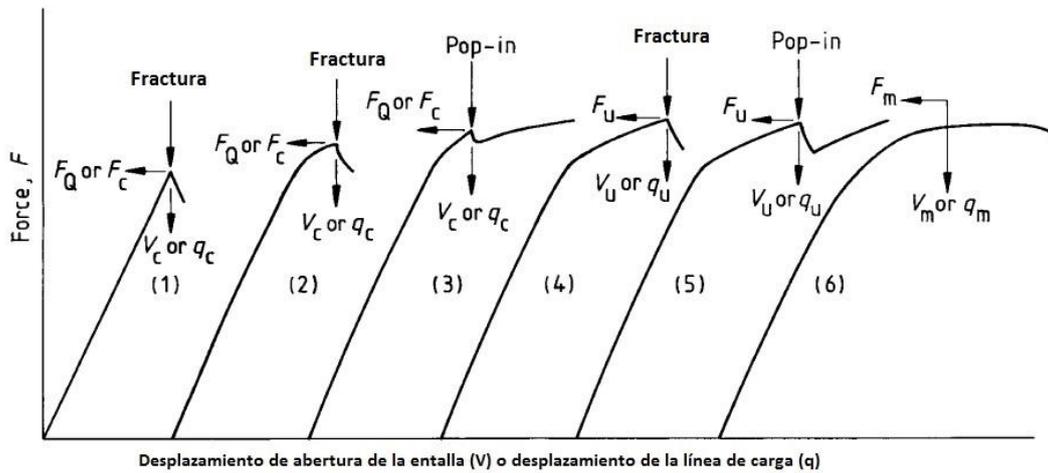


Figura 5.7. Disposición de la probeta y el extensómetro durante el ensayo de flexión en tres puntos. Adaptado de [135].

Durante el ensayo debe realizarse un registro de la medición de la carga aplicada y del desplazamiento en la boca de la entalla *CMOD* (*crack-mouth opening displacement*). El ensayo debe ser continuo hasta que la muestra no resista un aumento en la fuerza aplicada. Registros típicos pueden ser observados en la Figura 5.8. Los registros del tipo 1, 2 y 3 están asociados generalmente a resultados válidos de K_{IC} pues presentan fractura cerca de la región elástica del gráfico. Valores mayores de tenacidad (CTOD) en general están asociados a registros del tipo 4, 5 y 6 [134].



Nota 1: F_Q es la fuerza máxima usada en la determinación de un valor provisional de K_{Ic}

Nota 2: F_C , F_U y F_m corresponden respectivamente a δ_C , δ_U y δ_m o a J_C , J_U y J_m

Nota 3: La presencia de *Pop-in* dependerá de la calibración del equipo, de la muestra y la velocidad de respuesta para la adquisición de datos

Figura 5.8. Diversos tipos de registros obtenidos en los ensayos de CTOD.
Adaptado de [132].

Una vez realizado el ensayo, las muestras fueron sometidas a un tratamiento térmico denominado *heat tinting*, que consiste en calentar las muestras a una temperatura de 500°C durante 5 horas seguido de un enfriamiento al aire. Este procedimiento se basa en la Norma ASTM E1820-08 y tiene como objetivo la oxidación de la superficie de las muestras para facilitar la medición del crecimiento de la grieta por fatiga así como la determinación de la región de crecimiento estable de la grieta durante el ensayo de CTOD. Una vez tratados térmicamente las probetas fueron sometidas a fractura total por enfriamiento en nitrógeno líquido y aplicación de carga en el mismo equipo usado para el ensayo de fractura. En la Figura 5.9 se presenta una muestra del material TT 1300 hidrogenado después del tratamiento térmico *heat tinting* descrito anteriormente. La línea roja representa el crecimiento inicial de la grieta a_0 y la línea amarilla indica la región de crecimiento estable Δa .

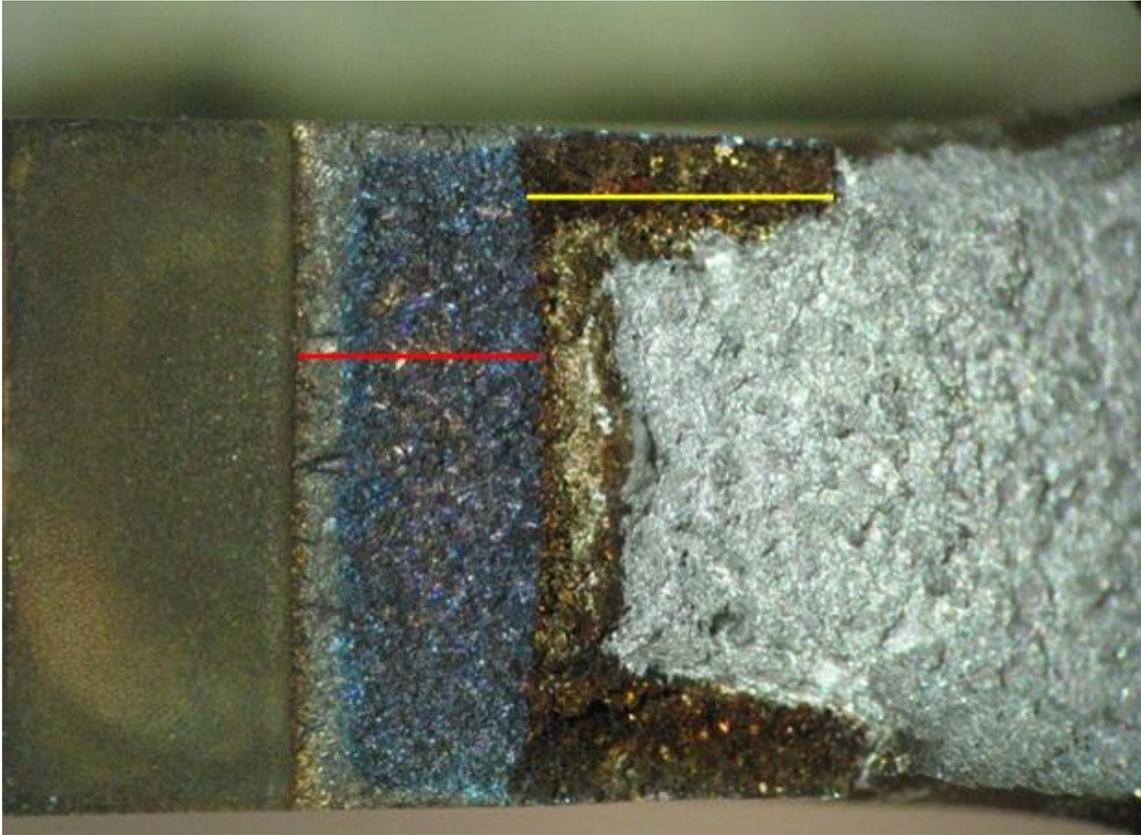


Figura 5.9. Muestra TT1300 hidrogenada después de ser sometida al ensayo y al tratamiento térmico *heat tinting*. La línea roja representa el crecimiento inicial de la grieta a_0 y la línea amarilla indica la región de crecimiento estable Δa .

5.4.4. Determinación del CTOD

A partir de las fotos de la superficie de fractura obtenidas usando un proyector de perfiles y un microscopio estereoscópico y con el objetivo de calcular el valor de CTOD, se determinaron el tamaño promedio de la grieta inicial a_0 y el incremento de la longitud de la grieta por crecimiento estable Δa . Tanto la medición como los cálculos fueron realizados de acuerdo con los lineamientos de la Norma BS 7448-1. La medición del tamaño de la grieta hasta la punta de la pre-fisura debe ser realizada con una precisión de $\pm 0,25\% a$ o $\pm 0,05$ mm (lo que sea mayor). Las medidas deben realizarse en nueve posiciones igualmente espaciadas a lo largo del espesor, siendo que las dos medidas de los extremos deben estar ubicadas a $1\%B$ de las superficies laterales. En la Figura 5.10 se presenta el cálculo realizado en una muestra del material TT1300 que no fue sometido a carga de hidrógeno.

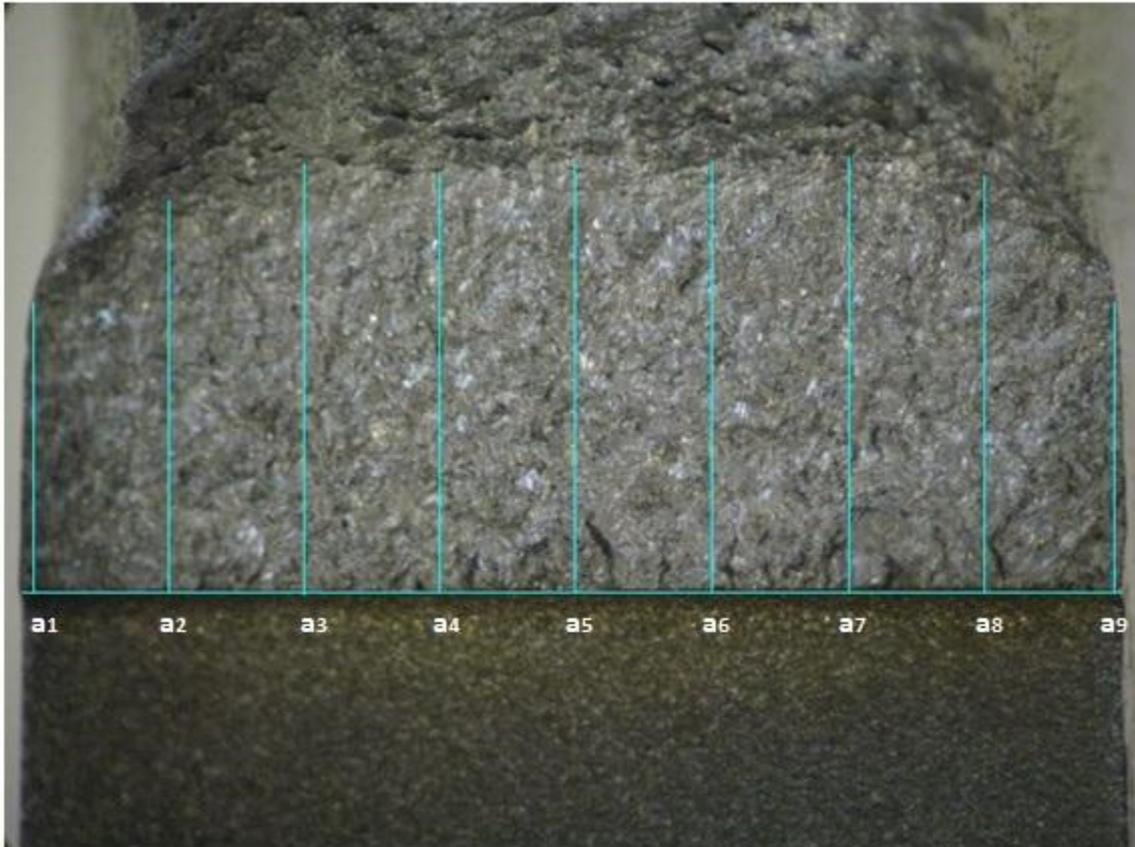


Figura 5.10. Muestra TT1300 sin carga después de ser sometida al ensayo y al tratamiento térmico *heat tinting*

El cálculo para determinar el valor de a_0 se realiza de acuerdo a la ecuación 5.11:

$$a_0 = \frac{1}{8} \left(\frac{a_1 + a_9}{2} + \sum_{i=2}^{i=8} a_i \right) \quad 5.11$$

Si la muestra falla por fractura frágil antes de alcanzar el plató de carga máxima (registro del tipo 4 en la Figura 5.8) la superficie de fractura debe ser examinada con el objetivo de evidenciar el crecimiento estable de la grieta, en la región entre la pre-grieta por fatiga y el comienzo del crecimiento frágil (inestable) de la grieta. Si existir evidencia de crecimiento estable, éste debe medirse en forma análoga a la medición de la longitud inicial de la grieta (9 medidas equidistantes a lo largo del espesor).

Para calcular el valor de CTOD además de las mediciones referidas anteriormente, debe analizarse el gráfico Carga vs CMOD para obtener los

valores de la carga máxima F y de la componente plástica correspondiente al desplazamiento de la boca de la entalla V_p .

El valor de CTOD (δ) se calcula a partir de las siguientes ecuaciones:

$$\delta = \left[\frac{FS}{BW^{1,5}} f\left(\frac{a_0}{W}\right) \right]^2 \frac{(1 - \nu^2)}{2\sigma_{ys}E} + \frac{0,4(W - a_0)V_p}{0,4W + 0,6a_0 + z} \quad 5.12$$

donde F es la fuerza aplicada, S es la distancia entre la parte más externa de los rodillos flectores (Figura 5.7), B es el espesor de la probeta, W es el ancho de la muestra, a_0 es el tamaño inicial de la grieta, ν es el coeficiente de Poisson, σ_{ys} y E son la resistencia a la fluencia y el coeficiente elástico del material ensayado a la temperatura de ensayo, respectivamente. Finalmente, z es la distancia entre la superficie de la muestra y el *clip gage*, en este trabajo se usó un valor de 1,8 mm.

Adicionalmente, $f\left(\frac{a_0}{W}\right)$ está dada por la ecuación 5.13:

$$f\left(\frac{a_0}{W}\right) = \frac{3\left(\frac{a_0}{W}\right)^{0,5} \left[1,99 - \left(\frac{a_0}{W}\right) \left(1 - \frac{a_0}{W}\right) \left(2,15 - 3,93\left(\frac{a_0}{W}\right) + 2,7\left(\frac{a_0}{W}\right)^2 \right) \right]}{2\left(1 + 2\frac{a_0}{W}\right) \left(1 - \frac{a_0}{W}\right)^{1,5}} \quad 5.13$$

La componente plástica correspondiente al desplazamiento de la boca de la entalla V_p puede obtenerse tanto analítica como gráficamente. En el desarrollo de esta tesis se utilizó el método gráfico mostrado en la Figura 5.11.

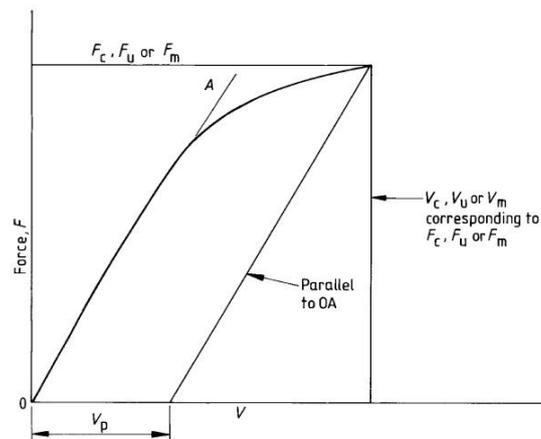


Figura 5.11. Determinación del valor de V_p a partir de la curva F vs CMOD [132].

6. Resultados

6. Resultados

En este capítulo se hará una descripción completa de los resultados obtenidos durante la realización de esta tesis, incluyendo la caracterización microestructural del material en los estados metalúrgicos estudiados (CRL, CRT, TT1050 y TT1300) y los ensayos realizados de permeación electroquímica de hidrógeno y de CTOD.

6.1. Caracterización de la microestructura

El material en estudio se caracterizó usando técnicas de análisis metalográfico como fue descrito en el capítulo anterior. En las Figuras 6.1 y 6.2 se presenta la microestructura del material como recibido, en las secciones longitudinal y transversal en relación al sentido de la laminación, respectivamente.

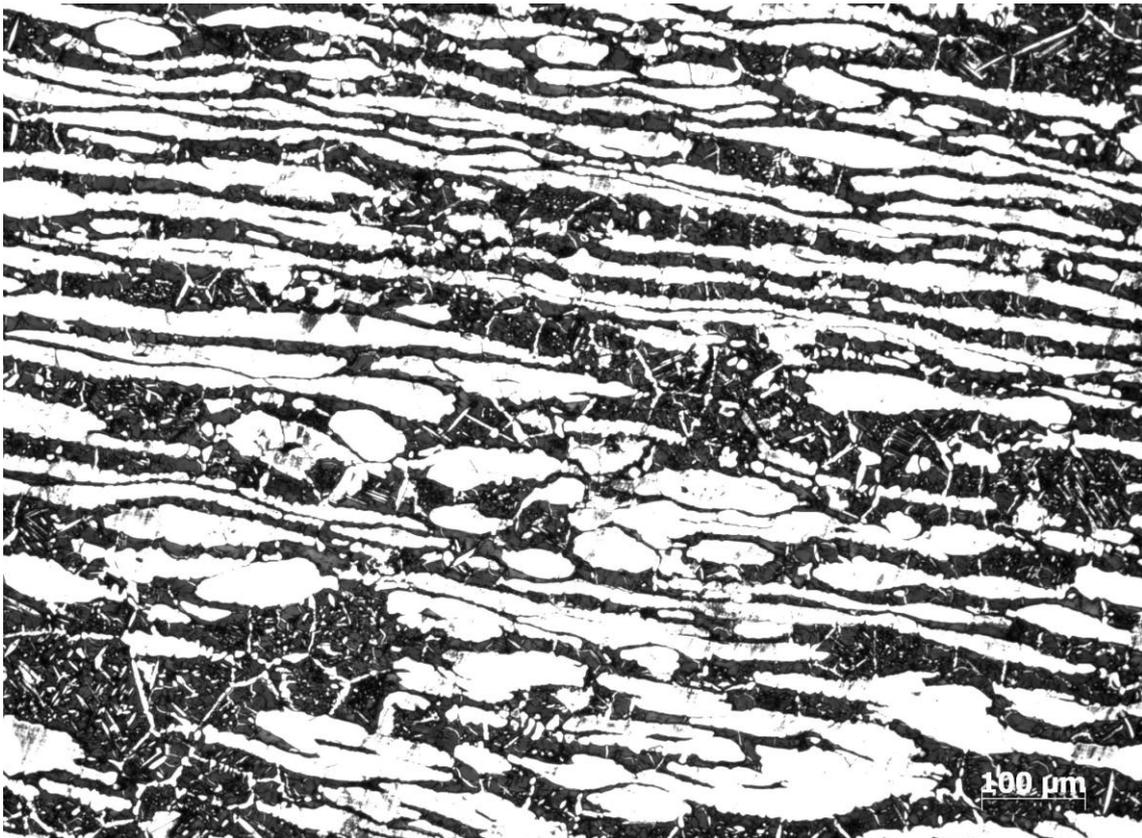


Figura 6.1. Microestructura del material como recibido en la sección longitudinal al sentido de laminación. La fase clara corresponde a la austenita y la fase oscura a la ferrita.

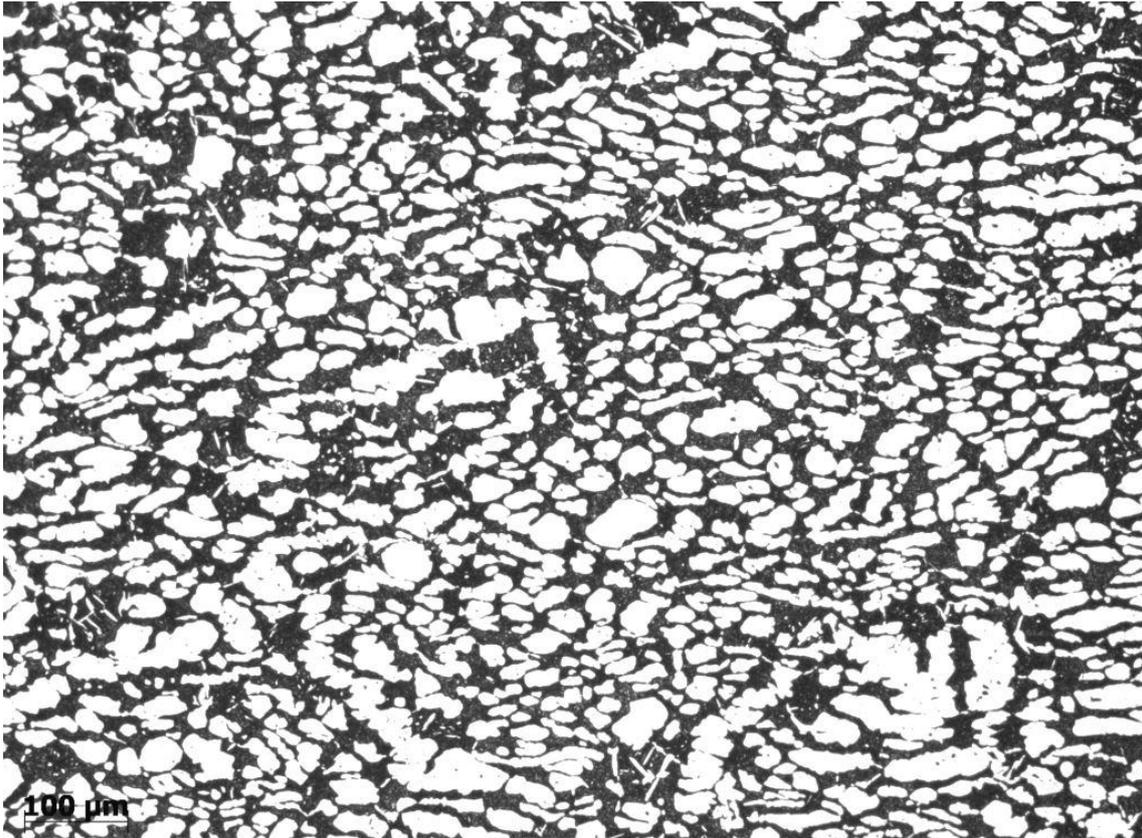


Figura 6.2. Microestructura del material como recibido en la sección transversal al sentido de laminación. La fase clara corresponde a la austenita y la fase oscura a la ferrita.

En todos los casos la microestructura está constituida por islas de austenita embebidas en una matriz semi-continua de ferrita. En el sentido longitudinal se observa la deformación propia del proceso de laminación que se manifiesta por el alargamiento de las islas de austenita (fase blanca). En el sentido transversal a la laminación, la austenita presenta una forma un poco más redondeada. La fase oscura corresponde a la ferrita. En algunas regiones se puede observar la presencia de pequeñas agujas de austenita, siendo éstas más evidentes en la micrografía de la sección longitudinal del material como recibido.

En las Figuras 6.3 y 6.4 puede observarse la microestructura del material después del tratamiento térmico a 1050 y 1300°C, respectivamente.

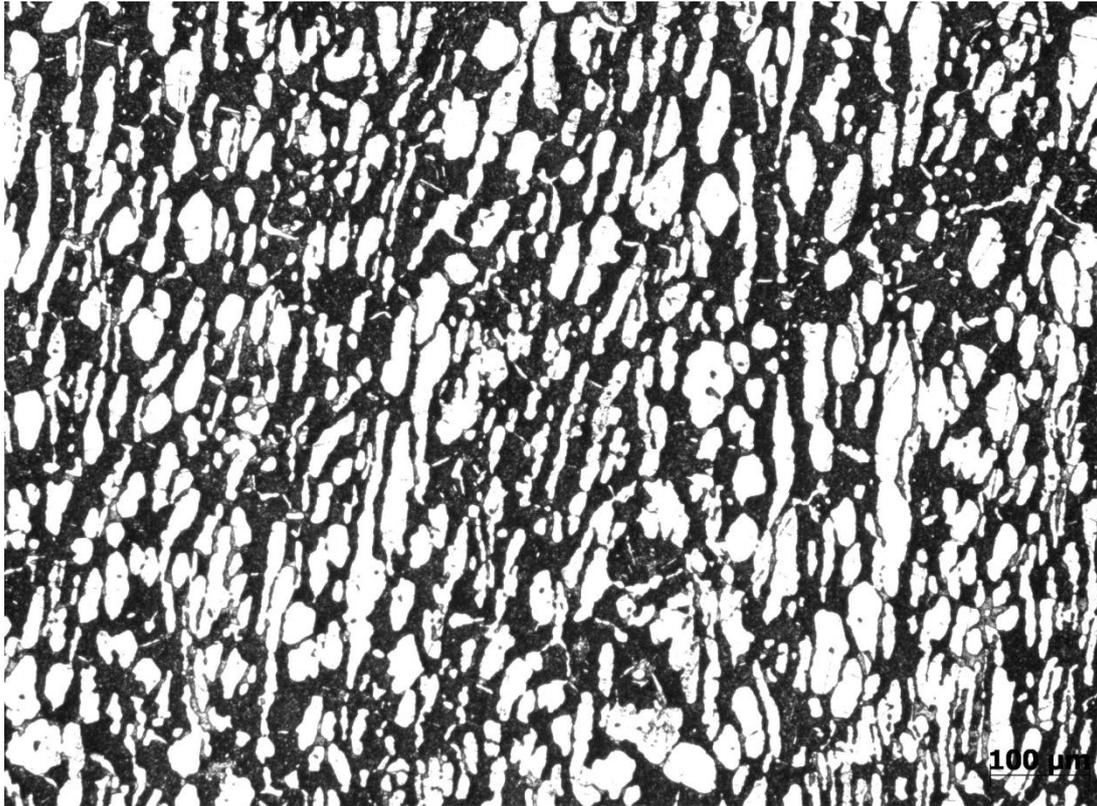


Figura 6.3. Microestructura del material tratado térmicamente a 1050°C. La fase clara corresponde a la austenita y la fase oscura a la ferrita.

El tratamiento térmico a 1050°C no modifica considerablemente la morfología de las islas de austenita en relación a la estructura observada en el material CRT. Sin embargo, el tratamiento térmico a alta temperatura produce una modificación radical de la microestructura especialmente en lo que se refiere a la morfología de las islas de austenita. En el material TT1300 no se observa ninguna señal de deformación de los granos, dando como resultado islas de austenita de forma redondeada. Adicionalmente, puede observarse el contorno de grano ferrítico demarcado por la precipitación de finas partículas de austenita. En este estado metalúrgico, a diferencia del material como recibido, no se encuentran regiones de austenita precipitada en forma de agujas. No se observó la precipitación de segundas fases en la microestructura del material tratado térmicamente, tanto a 1050 como a 1300°C. Esto era de esperarse, pues a estas temperaturas de recocido, de acuerdo a la literatura, no se produce precipitación de fases secundarias.

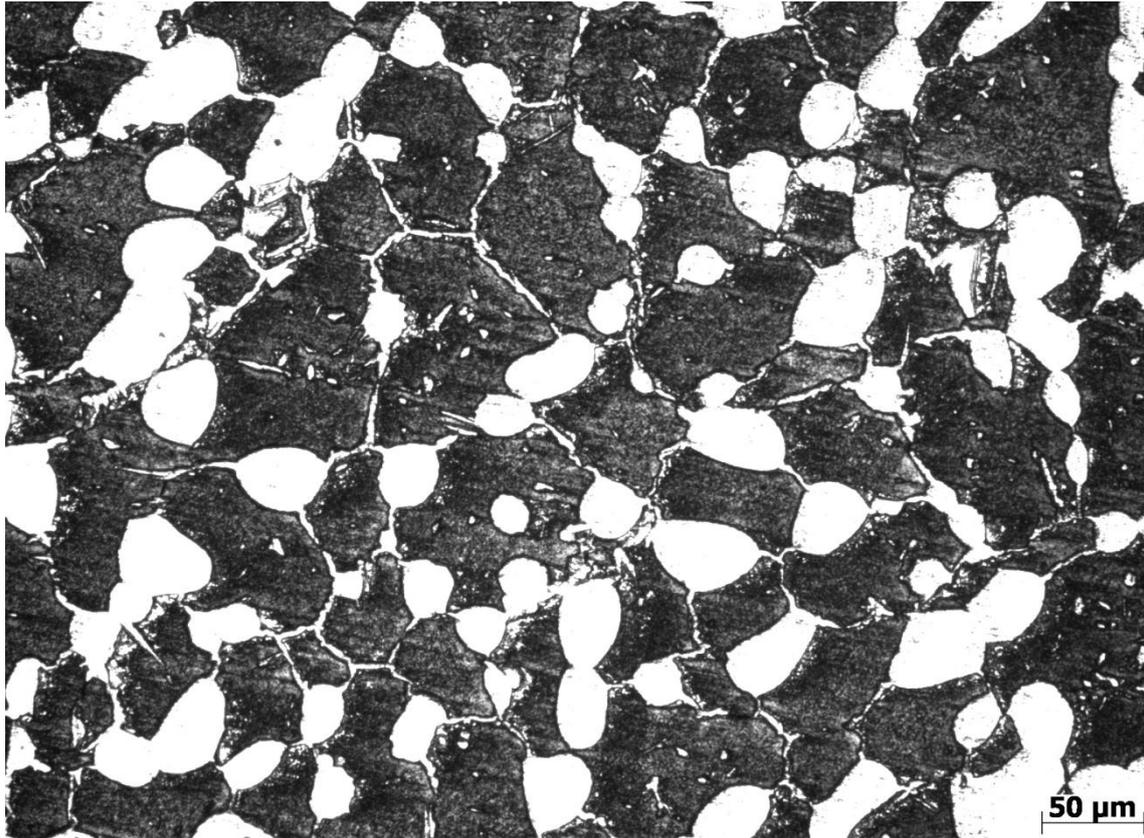


Figura 6.4. Microestructura del material tratado térmicamente a 1300°C. La fase clara corresponde a la austenita y la fase oscura a la ferrita.

Un detalle de la microestructura del material puede observarse a partir de las imágenes obtenidas utilizando el microscopio electrónico de barrido (SEM por sus siglas en inglés). En las Figuras 6.5 a 6.8 se presentan dichas imágenes. Para el material CRL (Figura 6.5) es evidente la estructura alargada de las islas de austenita que se disponen paralelamente entre sí. El detalle de la microestructura permite establecer que en las regiones donde la austenita precipita en forma de agujas finas dicho paralelismo se pierde. En este estado se observa que el espesor de la fase ferrítica no es homogéneo. El detalle de la microestructura del material en los estados CRT y TT1050 se presenta en las Figuras 6.6 y 6.7, como ya se mencionó en estos estados las islas de austenita presentan una morfología aproximadamente redondeada. De igual manera no se observa una homogeneidad en relación al tamaño de las islas de austenita.

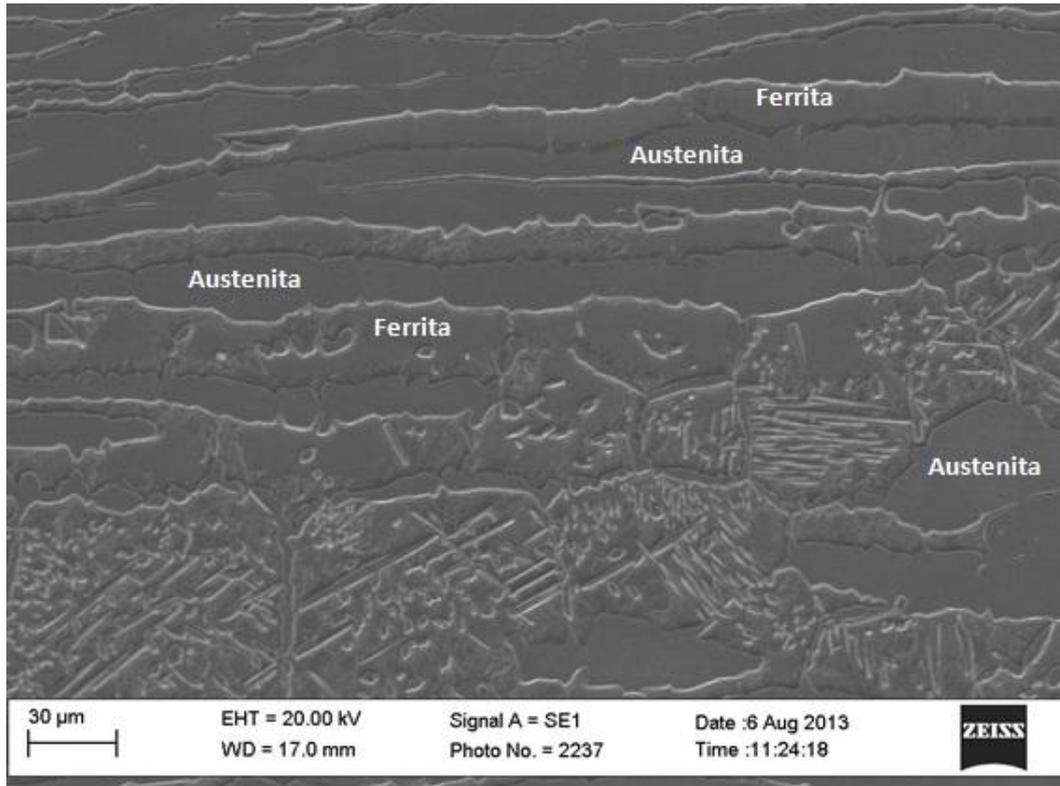


Figura 6.5. Microestructura del material CRL obtenida a través del SEM.

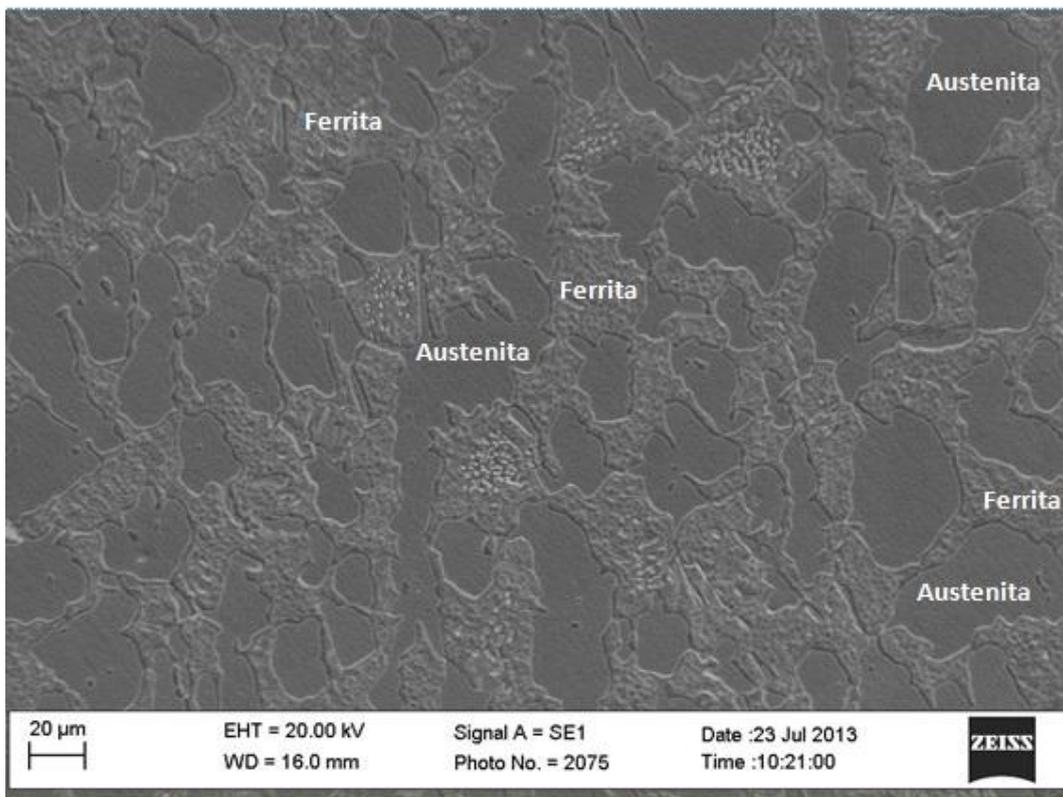


Figura 6.6. Microestructura del material CRT obtenida a través del SEM.

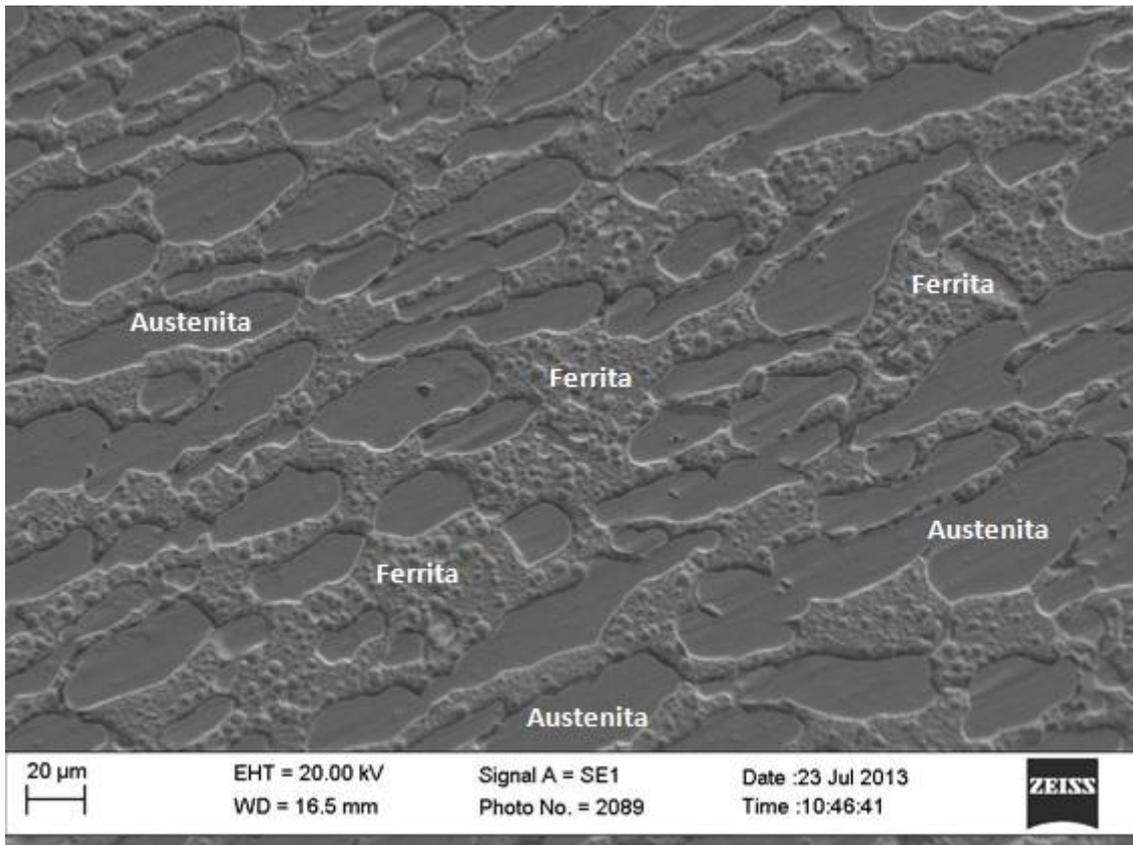


Figura 6.7. Microestructura del material TT1050 obtenida a través del SEM.

Un análisis del material usando electrones retrodispersados permitió comparar la microestructura del material CRT y TT1050. Se encontró que el tratamiento térmico a 1050°C produce un aumento en el tamaño de grano de la ferrita producida probablemente por la coalescencia de la fase ferrítica como puede observarse en la Figura 6.8. En estas imágenes la fase gris clara corresponde a la austenita y la fase gris oscura corresponde a la ferrita. A pesar de que el análisis usando el microscopio óptico no reveló diferencias significativas en la morfología de la microestructura del material tratado térmicamente a 1050°C en relación a la sección transversal del material como recibido, la observación a mayores aumentos permitió determinar un aumento en el tamaño de la fase ferrítica en el material recocido.

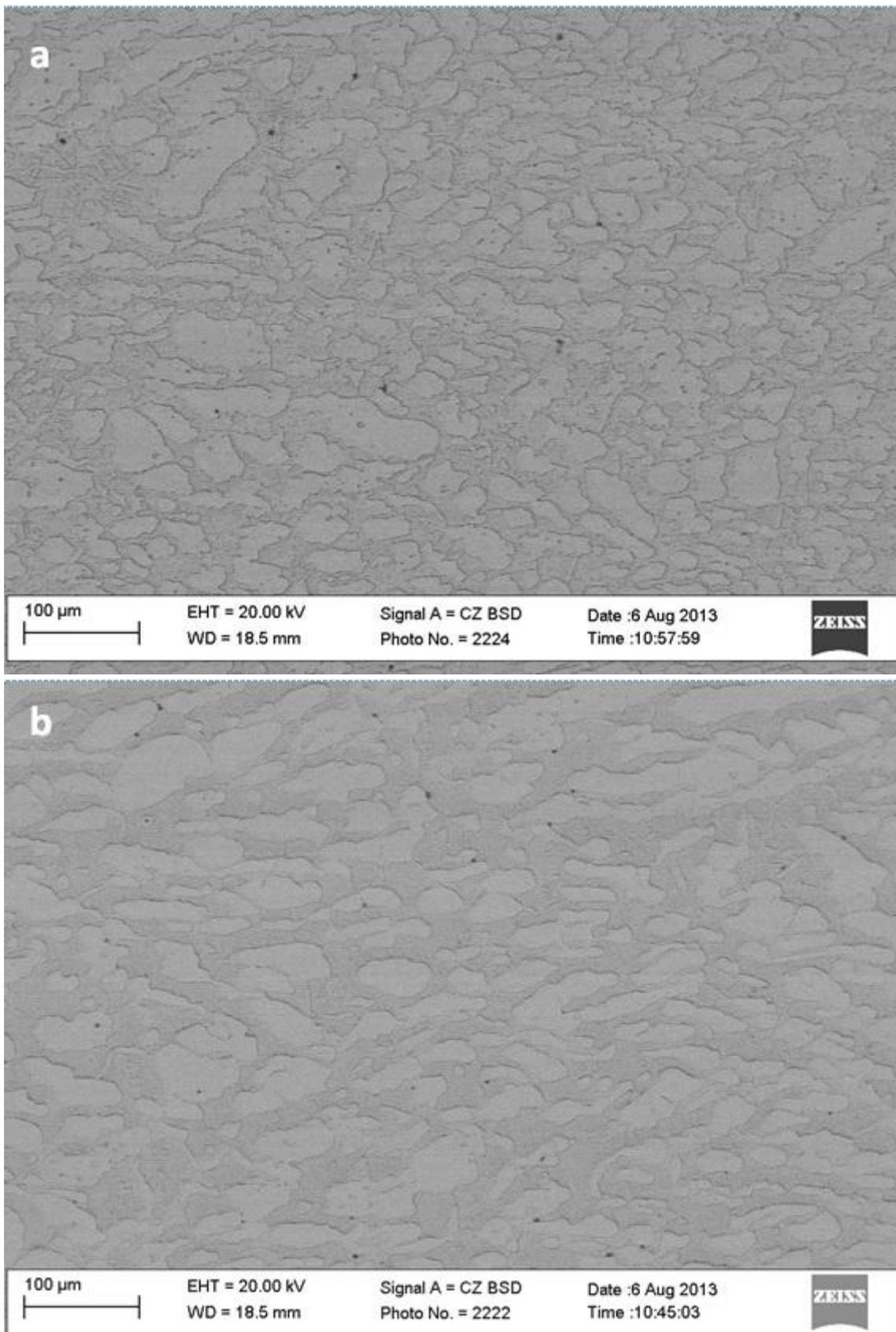


Figura 6.8. Microestructura de los estados CRT y TT1050, imagen adquirida en el SEM usando electrones retrodispersados. El material CRT se muestra en la figura a, en cuanto en la figura b se presenta el material TT1050. La fase gris clara corresponde a la austenita.

Usando el método de análisis de dispersión de energía de rayos X (EDX, por sus siglas en inglés) se determinó la composición química de las fases para todos los estados metalúrgicos estudiados. En la Figura 6.9 se muestra un ejemplo de los espectros obtenidos en una de las muestras estudiadas.

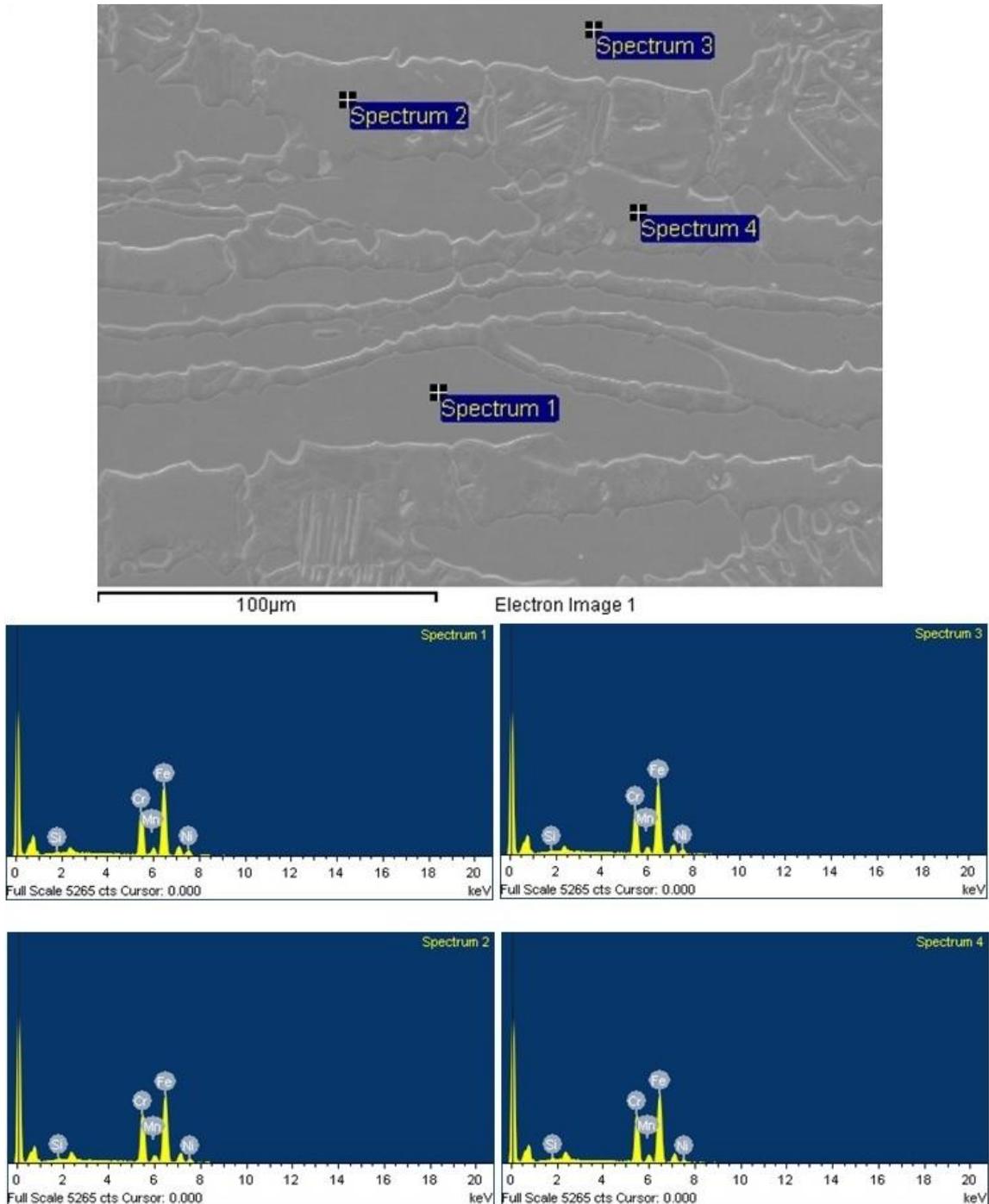


Figura 6.9. Espectros EDX obtenidos para la determinación de la composición química de las fases. La muestra presentada corresponde al estado CRL.

En la Tabla 6.1 se presenta la composición química de las fases para cada estado metalúrgico estudiado.

Tabla 6.1. Composición química de las fases para cada estado metalúrgico

Elemento	CRL		CRT		TT1050		TT1300	
	Ferrita (%)	Austenita (%)						
Si	0,58	0,39	0,48	0,46	0,63	0,50	0,46	0,46
Cr	27,67	25,66	27,44	25,36	27,68	25,73	26,53	25,88
Mn	0,59	0,73	0,58	0,68	0,49	0,62	0,95	0,99
Fe	60,52	62,09	59,52	62,04	56,29	61,11	61,73	61,82
Ni	5,00	7,57	4,95	7,92	4,90	7,40	5,96	7,65
Mo	5,66	3,58	7,05	3,55	5,94	4,79	4,37	3,21

La composición química muestra que la austenita está enriquecida en elementos estabilizadores de dicha fase como Ni y Mn; análogamente se encuentra un enriquecimiento en la ferrita de los elementos Cr, Mo y Si, los cuales actúan como estabilizadores de esta fase. El recocido a baja temperatura (TT1050) no produce una variación significativa en la composición química de las fases en relación al estado como recibido (CRL y CRT). Se observa que el recocido a alta temperatura (TT1300) produce un equilibrio en la composición química de las fases, excepto para el níquel y el molibdeno.

A partir de la composición química de las fases se calculó el coeficiente de partición para cada elemento, en la Tabla 6.2 se presenta el resultado.

Tabla 6.2. Coeficiente de partición para los elementos presentes en el material

Elemento	Coeficiente de partición (K)			
	CRL	CRT	TT1050	TT1300
Si	1,48	1,04	1,26	1,00
Cr	1,08	1,08	1,08	1,02
Mn	0,81	0,85	0,79	0,96
Fe	0,97	0,96	0,92	1,00
Ni	0,66	0,63	0,66	0,78
Mo	1,58	1,99	1,24	1,36

Los coeficientes de partición calculados están en concordancia con lo esperado, valores mayores que 1 para los elementos estabilizadores de la ferrita y menores que 1 para los elementos que promueven la formación de austenita. Si se comparan los resultados obtenidos para el material estudiado los valores del coeficiente de partición son similares a los presentados en la Figura 2.8 de la revisión bibliográfica. Se observa que el recocido a alta temperatura (TT1300) genera un coeficiente de partición con valor aproximado a 1 para todos elementos de aleación excepto Ni y Mo.

6.1.1. Cuantificación de las fases

A partir de las micrografías se calculó la fracción volumétrica de austenita presente en cada uno de los estados metalúrgicos estudiados. Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 6.3.

Tabla 6.3. Fracción volumétrica de las fases para cada estado metalúrgico

Estado Metalúrgico	Fracción Volumétrica de Austenita (%)	Fracción Volumétrica de Ferrita (%)
CRL	54,76 ± 5,19	45,24 ± 5,19
CRT	52,78 ± 3,58	47,22 ± 3,58
TT1050	42,60 ± 4,05	57,40 ± 4,05
TT1300	26,37 ± 2,62	73,63 ± 2,62

El tratamiento térmico redujo la fracción volumétrica de austenita. Al incrementar la temperatura de recocido se obtuvo un aumento en la cantidad de ferrita, lo que está en concordancia con la literatura y con las observaciones realizadas usando el SEM, en donde se observó un crecimiento de la fase ferrítica con el tratamiento térmico en relación al material como recibido.

6.1.2. Medición del espaciamiento inter-austenítico

La distancia entre las islas de austenita se denomina espaciamiento inter-austenítico y está relacionado con el tamaño de grano de la ferrita. En la Tabla 6.4 se presenta el espaciamiento inter-austenítico medido a partir de las micrografías de cada estado metalúrgico.

Tabla 6.4. Espaciamiento inter-austenítico para cada estado metalúrgico

Estado Metalúrgico	Espaciamiento inter-austenítico [μm]	Exactitud relativa (% R.A)
CRL	11,761 \pm 0,59	5,2
CRT	12,670 \pm 0,93	5,7
TT1050	14,213 \pm 0,83	5,4
TT1300	47,554 \pm 5,47	8,2

Se observa un incremento considerable del espaciamiento inter-austenítico para el material tratado térmicamente a 1300°C, lo que está en concordancia con la modificación de la microestructura observada a esta temperatura de recocido. Para los otros estados metalúrgicos estudiados la variación del espaciamiento inter-austenítico es menor; sin embargo se observa un aumento del espaciamiento en los estados CRT y TT1050 en relación al material CRL. El porcentaje de exactitud relativa para todos los casos fue menor que el 10% lo que valida las mediciones de acuerdo a la Norma ASTM E112-96.

6.2. Permeación electroquímica de hidrógeno

Los transientes de permeación de hidrógeno para los cuatro estados metalúrgicos estudiados se presentan en la Figura 6.10. Para eliminar el efecto del espesor sobre el resultado la densidad de corriente se parametrizó en función del espesor de la membrana. Se observa un aumento en la corriente de permeación para el material sometido a tratamiento térmico en relación al resultado obtenido para las muestras en estado como recibido. Así pues las corrientes de permeación en el estado estacionario son mayores para los materiales tratados térmicamente, los valores de dicha corriente se presentan en la Tabla 6.5. De igual manera se observa una diferencia en la cinética de permeación en las diferentes condiciones del material, de tal forma que la velocidad de permeación es mayor para el material recocido a alta temperatura.

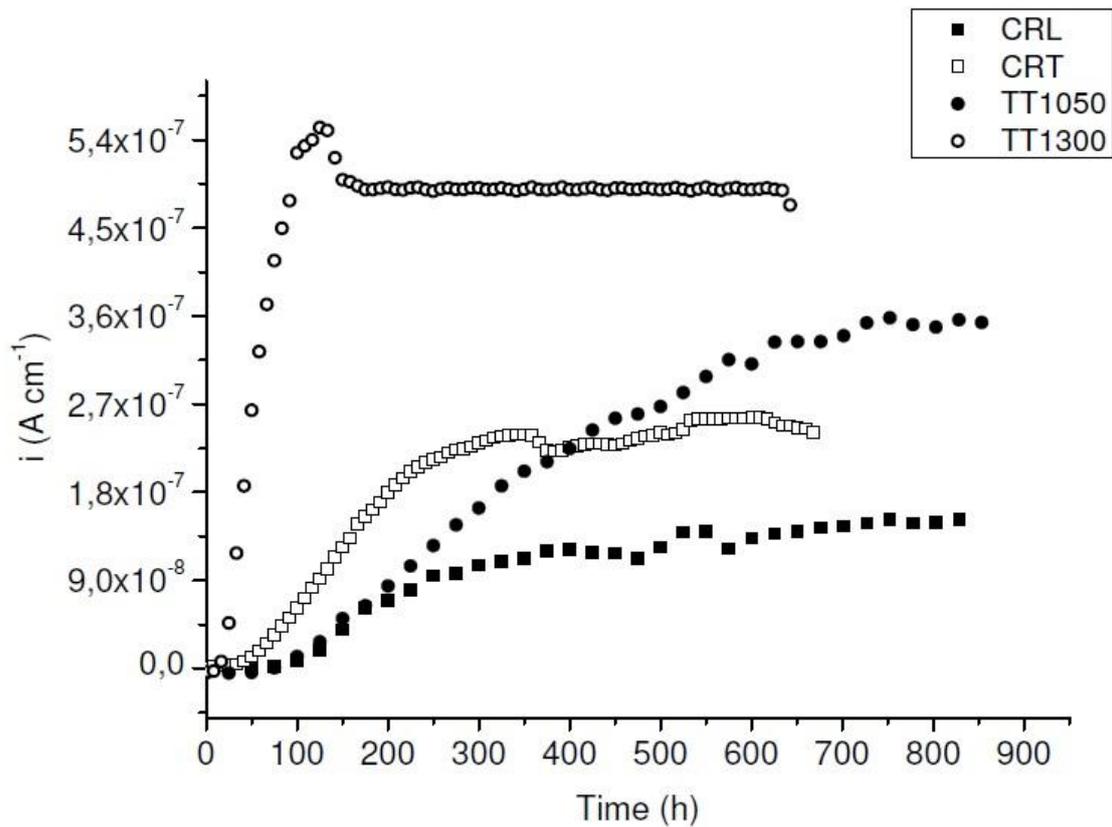


Figura 6.10. Curvas de permeación para el acero SAF 2507

A partir de las curvas se calcularon los parámetros de permeación para cada estado metalúrgico, dichos parámetros corresponden al coeficiente de difusión aparente y el tiempo característico (t_b). Debido a que la difusión de hidrógeno en los SDSS es muy lenta el tiempo del ensayo de permeación es bastante elevado (meses), por esta razón el tiempo en las curvas de permeación se presenta en horas. No obstante, para el cálculo de los parámetros de permeación el tiempo fue considerado en segundos. En la Tabla 6.5 se presentan los valores calculados para los parámetros característicos de permeación.

Tabla 6.5. Parámetros calculados a partir de los transientes de permeación

Estado Metalúrgico	Corriente de permeación en el estado estacionario [A]	Tiempo Tangente (t_b) [h]	$D_{ap} (t_b)$ [$m^2 s^{-1}$]
CRL	$1,48E-6 \pm 1,35E-7$	142,2	$1.44E-14$
CRT	$2,47E-6 \pm 1,14E-7$	122,5	$1.91E-14$
TT1050	$3,18E-6 \pm 8,42E-8$	131,6	$2.16E-14$
TT1300	$5,13E-6 \pm 1,31E-8$	36,0	$6.10E-14$

El tiempo tangente (t_b), como se mencionó anteriormente, es el tiempo necesario para que la primera partícula de hidrógeno llegue al lado de detección después de que las condiciones de contorno en la superficie de entrada son cambiadas repentinamente. Se observa una disminución considerable del tiempo tangente en relación al incremento de la temperatura de recocido, de tal forma que para el material recocido a 1300°C el tiempo necesario para que la primera partícula de hidrógeno atraviese el espesor del material y sea detectado en la superficie de salida es casi cuatro veces menor que el tiempo observado en el material en estado de entrega en el sentido longitudinal de laminación.

El coeficiente de difusión aparente calculado a partir del tiempo tangente está relacionado directamente con el estado microestructural del material. Como era de esperarse, a partir de las curvas de permeación obtenidas se observa un incremento del coeficiente de difusión aparente con el tratamiento térmico. El coeficiente de difusión del hidrógeno en el material recocido a alta temperatura (TT1300) es 4 veces mayor que el calculado para el material como recibido longitudinal y aproximadamente 3 veces mayor que el calculado para el material CRT y TT1050. De igual forma se observa que el coeficiente de difusión aparente para el material como recibido es mayor en el sentido transversal a la laminación cuando se compara con el sentido longitudinal. Esto es de esperarse dado que en el material CRL el camino de difusión de H es perpendicular a los granos de austenita, como puede observarse en la Figura 6.11.

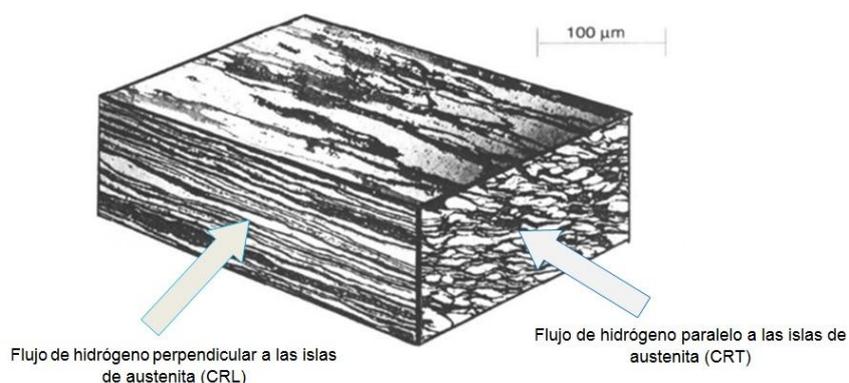


Figura 6.11. Flujo de hidrógeno en relación al sentido de laminación del material. Adaptado de [3].

Para determinar la cantidad de hidrógeno que emerge del material durante el ensayo de permeación se calcula el área bajo la curva $i_{\text{Hidrógeno}}$ vs t puesto que la cantidad total de hidrógeno (expresada como su equivalente faradaico) que emerge del lado de detección es $\int i_s dt$. El tiempo límite que se utilizó para el cálculo de dicha integral fue de 850 horas, que corresponde al tiempo máximo necesario para alcanzar el estado estacionario en el estado CRL y TT1050. En la Tabla 6.6 se presenta el resultado obtenido para cada estado metalúrgico estudiado.

Tabla 6.6. Cantidad de hidrógeno emergente durante el ensayo de permeación

Estado Metalúrgico	Cantidad de hidrógeno [mol m ⁻²]
CRL	6,80E-5
CRT	1,34E-4
TT1050	1,64E-4
TT1300	3,19E-4

Comparando los resultados presentados en la Tabla 6.6 se determina que la cantidad de hidrógeno que emerge del material durante el ensayo de permeación en el estado CRT es el doble de la cantidad que emerge en el material en el estado CRL. Así mismo, se refleja la influencia del tratamiento térmico en relación a la interacción del hidrógeno con el material, toda vez que la cantidad de hidrógeno emergente en el material recocido a alta temperatura (TT1300) es casi cinco veces mayor que la calculada para el material en el estado CRL y casi dos veces mayor si se compara con los estados CRT y TT1050. Estas observaciones podrían ser explicadas si se tiene en cuenta que la disposición perpendicular al flujo de hidrógeno de las islas de austenita en la condición CRL propicia un camino más tortuoso para el movimiento del hidrógeno que en la condición CRT, lo que tiene como consecuencia un aumento en un factor de 2 del hidrógeno emergente en esta última condición. Adicionalmente, la mayor cantidad de hidrógeno emergente dada por la condición TT1300 respecto a todas las otras condiciones, obedece a que dicho tratamiento reduce considerablemente (como se vio en la Tabla 6.3) la cantidad de austenita y aumenta la ferrita presente en la estructura del material, lo cual hace posible que el hidrógeno tenga caminos más expeditos para su difusión.

6.3. Ensayos de CTOD

6.3.1. Análisis de la superficie de fractura

Las superficies de fractura fueron analizadas de acuerdo al procedimiento descrito en el capítulo anterior. A partir del análisis se determinó el valor del crecimiento inicial de la grieta a_0 y la región de crecimiento estable Δa . Esta última región fue observada exclusivamente en las muestras hidrogenadas. En las Figuras 6.12 y 6.13 se observa la superficie de fractura después del ensayo de CTOD. La Figura 6.12 corresponde a una muestra sin carga de hidrógeno y la Figura 6.13 corresponde a una muestra cargada con hidrógeno antes de la realización del ensayo de CTOD.



Figura 6.12. Superficie de fractura de una muestra sometida al ensayo de CTOD sin carga de hidrógeno correspondiente al material en estado TT1300.



Figura 6.13. Superficie de fractura de una muestra sometida al ensayo de CTOD cargada previamente con hidrógeno correspondiente al material en estado TT1300. El área demarcada por la línea roja corresponde a la región de crecimiento estable de la fisura Δa .

La diferencia más evidente en las superficies de fractura de las muestras hidrogenadas se refiere a la aparición de la región de crecimiento estable de la fisura. En la Tabla 6.7 se presentan los resultados obtenidos para el valor del crecimiento inicial de la grieta a_0 y la región de crecimiento estable Δa calculados a partir del análisis de la superficie de fractura de las muestras.

Tabla 6.7. Valores de a_0 y Δa para el material TT1300

Estado Metalúrgico	Crecimiento inicial de la grieta a_0 [mm]	Crecimiento estable de la grieta Δa [mm]
TT1300 sin hidrogenar	$2,50 \pm 0,39067$	-
TT1300 hidrogenado	$2,93 \pm 0,21058$	$0,88 \pm 0,21058$

6.3.2. Determinación del CTOD

En las Figuras 6.14 y 6.15 se observan los gráficos obtenidos durante el ensayo de CTOD para el material en estado TT1300 sin carga de hidrógeno e hidrogenado, respectivamente. La curva obtenida para el material que no fue sometido a carga de hidrógeno presenta una forma suave y continua lo que es característico de materiales que presentan comportamiento dúctil durante la fractura. Así mismo, puede verse que la curva correspondiente al material hidrogenado presenta un aspecto menos suave que podría estar asociado al crecimiento inestable de la fisura (*pop-in*) característico de materiales en donde la grieta se inicia de forma frágil pero solamente se propaga una corta distancia debido a que la propagación se ve detenida por la presencia de una zona de mayor ductilidad [136].

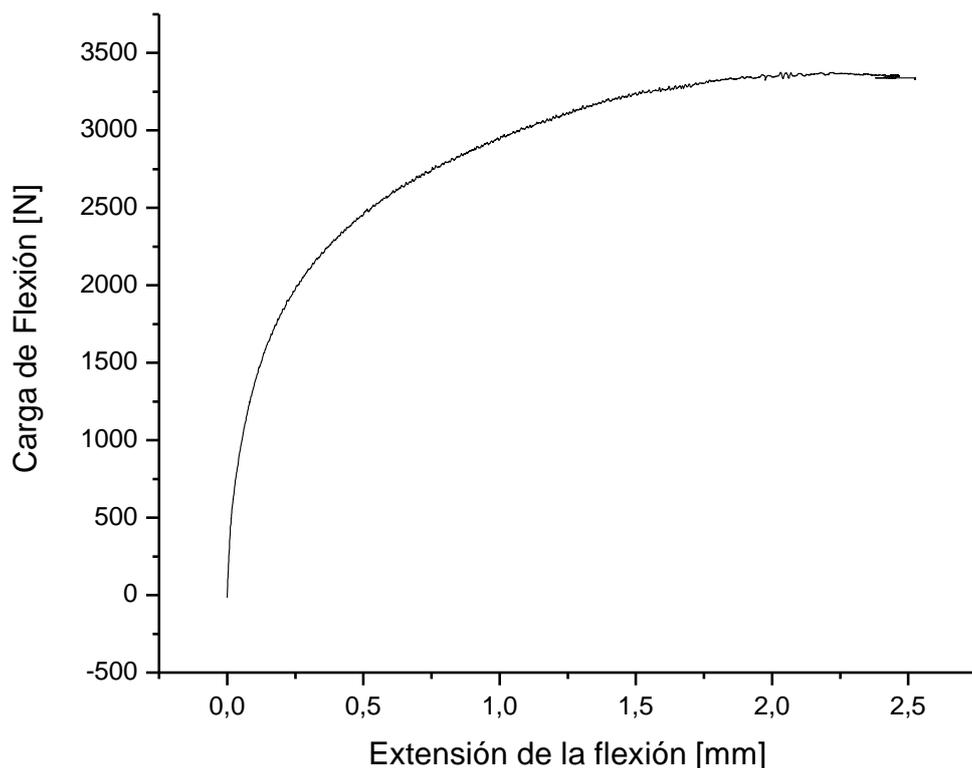


Figura 6.14. Carga vs extensión de la flexión para el material en estado TT1300 sin carga de hidrógeno previa al ensayo de CTOD.

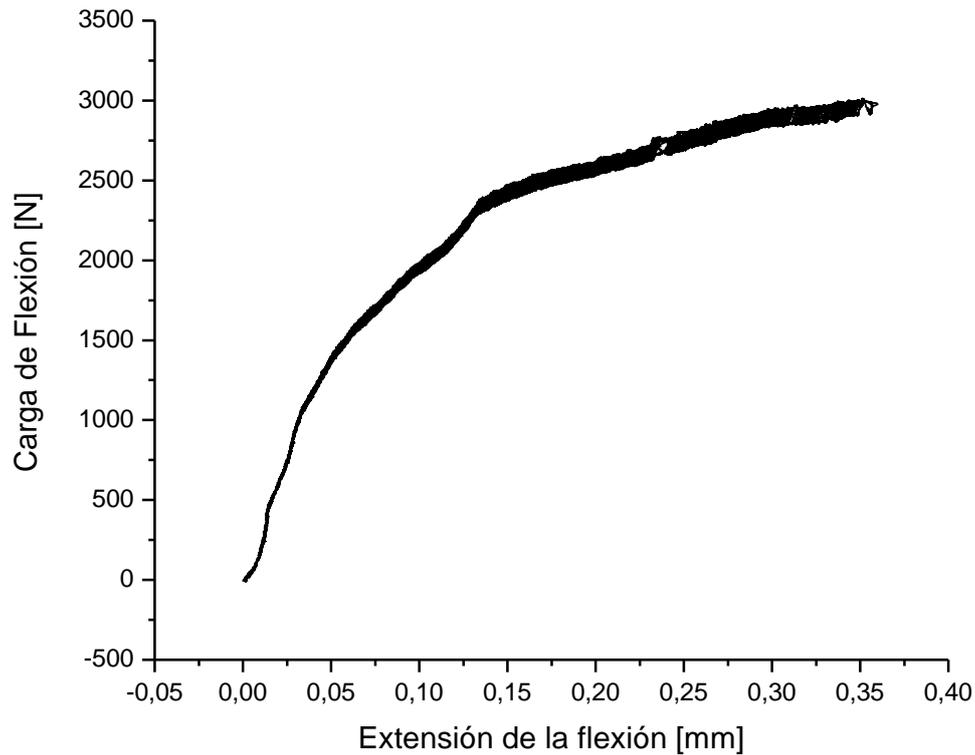


Figura 6.15. Carga vs extensión de la flexión para el material en estado TT1300 hidrogenado previamente al ensayo de CTOD.

Una comparación de las Figuras 6.14 y 6.15 permite establecer que para una carga máxima de aproximadamente 3 kN la extensión de la flexión disminuye drásticamente cuando el material es sometido a carga de hidrógeno antes del ensayo de CTOD; pasando de un valor de 2,5 mm en el material ensayado sin hidrógeno a 0,4 mm en el material hidrogenado. El valor del CTOD (δ) se determinó a partir de las ecuaciones 5.12 y 5.13. En el caso de las muestras cargadas con hidrógeno donde el valor del crecimiento estable de la grieta es mayor que 0,2 mm, el CTOD se denomina δ_u según los lineamientos de las Normas BS 7448-1 y ASTM E1820. Los valores de CTOD encontrados para el material en estado TT1300 fueron de $\delta = 0,509 \pm 0,197 \text{ mm}$ cuando el material fue sometido al ensayo sin una carga previa de hidrógeno y de $\delta_u = 0,119 \pm 0,0348 \text{ mm}$ cuando el material ensayado fue hidrogenado previamente. Como era de esperarse, el hidrógeno tiene una influencia directa

sobre el valor del CTOD. En este estudio, para el material SAF 2507 en estado TT1300 se observó una disminución del CTOD de aproximadamente 77% en los cuerpos de prueba que fueron cargados con hidrógeno antes del ensayo, lo que pone en evidencia una pérdida de la tenacidad a la fractura del material.

Se realizó un análisis detallado de la superficie de fractura del material después del ensayo de CTOD. Usando el microscopio electrónico de barrido se obtuvieron las imágenes presentadas en las Figuras 6.16 y 6.17.

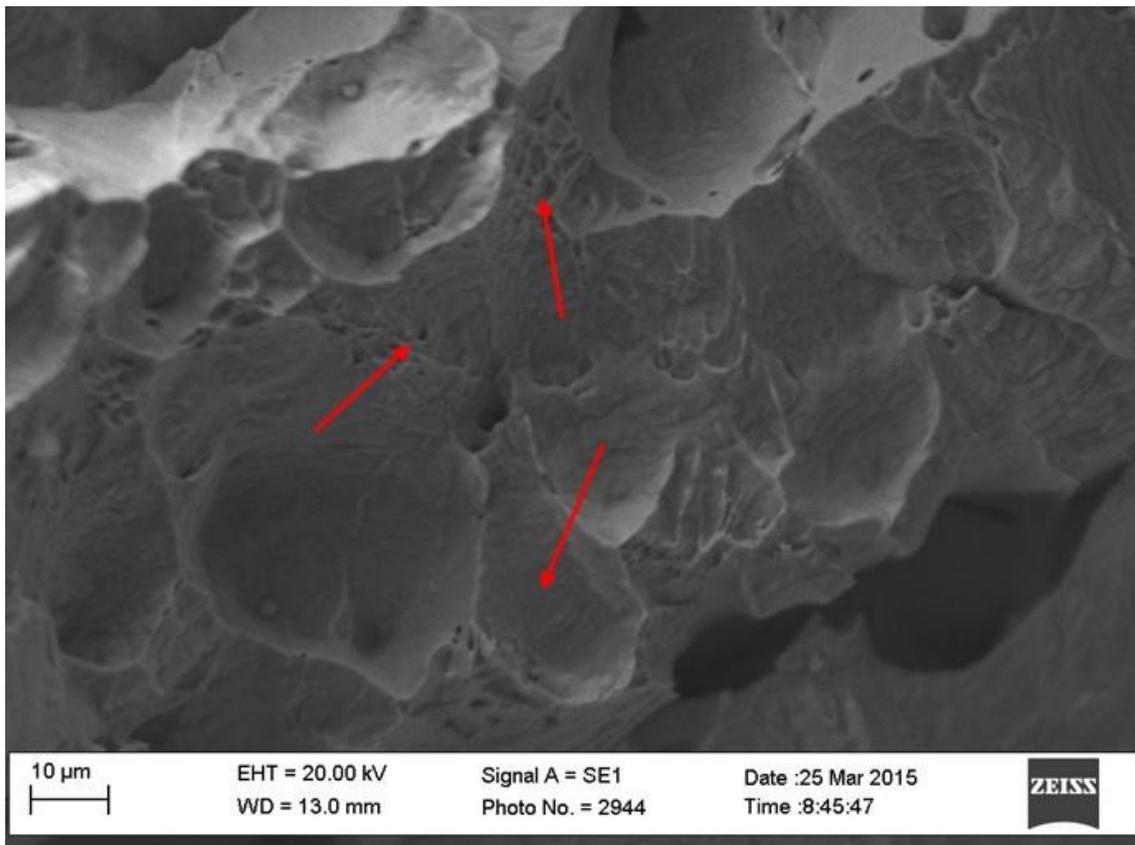


Figura 6.16. Superficie de fractura de una muestra del material en estado TT1300 sometida al ensayo de CTOD sin carga previa de hidrógeno. Las flechas rojas indican la presencia de micro-hoyuelos característicos de la fractura dúctil.

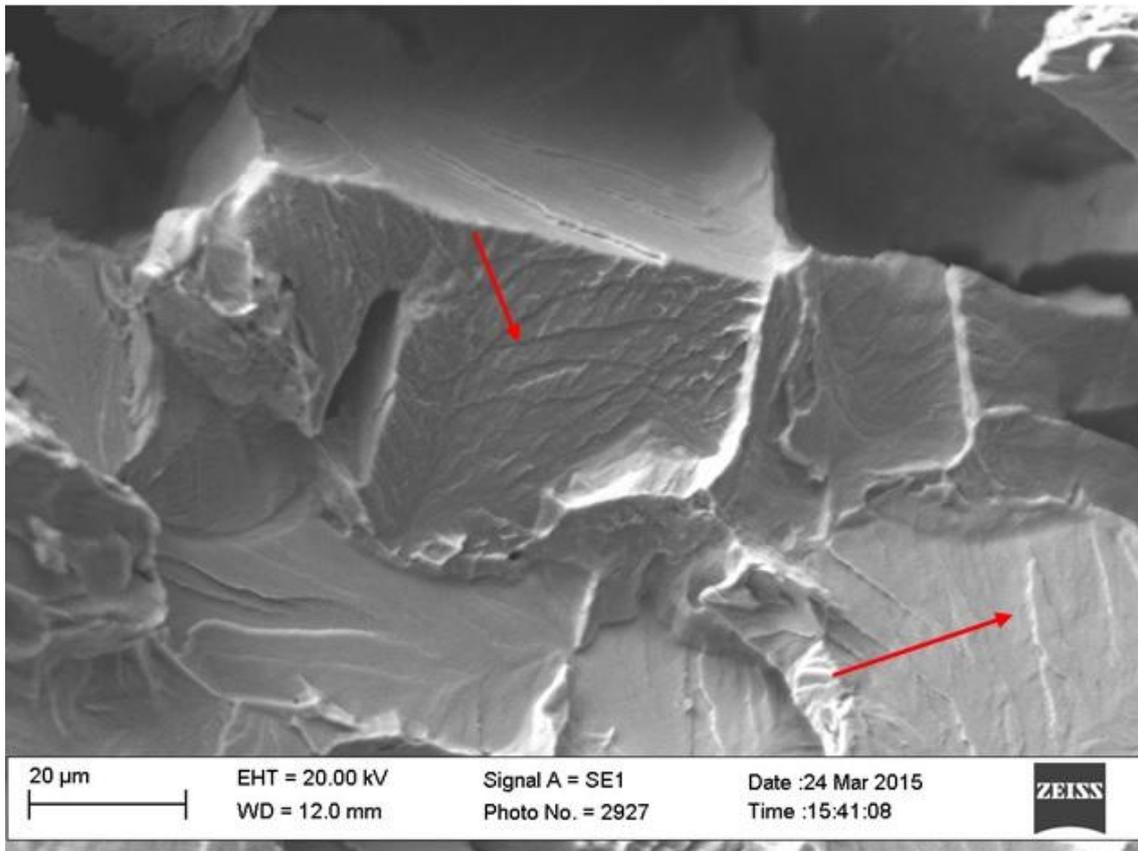


Figura 6.17. Superficie de fractura de una muestra del material en estado TT1300 sometida al ensayo de CTOD con carga previa de hidrógeno. Las flechas rojas indican la presencia de planos de clivaje característicos de la fractura frágil.

El análisis de la superficie de fractura permitió establecer que el material SAF 2507 en el estado TT1300 sometido al ensayo de CTOD sin carga previa de hidrógeno presenta una fractura dúctil caracterizada por la presencia de micro-hoyuelos. De otro lado el material que fue sometido a la carga de hidrógeno antes de la realización del ensayo de CTOD presenta una fractura frágil caracterizada por planos de clivaje. Es decir, la presencia del hidrógeno en el material modifica el mecanismo de fractura, pasando de fractura dúctil en ausencia de hidrógeno a fractura frágil cuando el material ha sido hidrogenado. Si bien se presentó un efecto en la reducción de la tenacidad a la fractura del acero en el estado TT1300 debido a la carga de hidrógeno, dicho efecto se prevé más significativo en los otros estados metalúrgicos estudiados de

acuerdo con los resultados obtenidos en los ensayos de permeación de hidrógeno. Es decir, en esta tesis se presenta el estudio del comportamiento mecánico del material después de la carga de hidrógeno en las condiciones metalúrgicas menos críticas en relación al atrapamiento de hidrógeno y consecuente fragilización.

7. Análisis de los Resultados

7. Análisis de los Resultados

En este capítulo se hará un análisis de los resultados obtenidos y se realizará una comparación con datos publicados en la literatura especializada. La discusión se enfocará en tratar de establecer la influencia que tiene la microestructura sobre la difusión del hidrógeno en el acero estudiado. De igual manera se tratará de establecer una relación entre los fenómenos difusivos y la fragilización del material recocido a alta temperatura (TT1300).

7.1. Permeación de hidrógeno

La naturaleza y la densidad de las trampas presentes en el material influyen en el comportamiento del transitorio de difusión y por lo tanto determinan el coeficiente de difusión aparente de hidrógeno. La densidad de trampas en el hierro y en las aleaciones base hierro depende en gran medida de la condición metalúrgica del material [69]. Se ha encontrado, por ejemplo, que la densidad de trampas aumenta con el trabajo en frío y que el recocido disminuye el efecto de las dislocaciones como sitios de atrapamiento [71]. De igual manera, se ha demostrado que el hidrógeno es absorbido por interfaces matriz-partícula con diversas energías de atrapamiento en función del tipo de partícula y de la coherencia de la interface [73, 137, 138]. En los DSS se ha determinado que el hidrógeno se encuentra en solución sólida intersticial tanto en la ferrita como en la austenita y atrapado reversiblemente en los defectos puntuales de la estructura en ambas fases, así como en la interface ferrita/austenita [92]. En este tipo de acero la difusión se da principalmente por la fase ferrítica debido a que el coeficiente de difusión de hidrógeno en esta fase es varios órdenes de magnitud mayor que en la fase austenítica; sin embargo debido a la presencia de las islas de austenita se produce un incremento en la longitud del camino medio para la difusión puesto que el hidrógeno tiene que atravesar las islas de austenita [8, 123], este fenómeno se ha caracterizado a partir de un parámetro denominado factor de tortuosidad [6, 9]. Así pues, la difusión y atrapamiento del hidrógeno dependerá de las características microestructurales del material, las cuales están relacionadas con la fracción volumétrica de las fases presentes, con la morfología de dichas fases y con el espaciado inter-austenítico.

En relación a la fracción volumétrica de las fases se observó una disminución de la austenita con el aumento de la temperatura de recocido. Así, la menor fracción de austenita (26%) se obtuvo cuando el acero fue tratado térmicamente a alta temperatura (TT1300). El acero en su estado como recibido presentó una fracción volumétrica de austenita promedio de 54% y el material recocido a 1050°C presentó una fracción volumétrica de austenita de 43%. La fracción volumétrica de las fases presentes está en concordancia con los datos reportados en la literatura; para el acero SAF 2507 como recibido ha sido reportado un porcentaje de austenita entre 45 y 49% [1, 118]. Para un acero inoxidable dúplex Uranus B50® recocido a 1050°C durante una hora se obtuvo un porcentaje de austenita de 33% [6] en cuanto en un acero inoxidable dúplex H25N5M se ha encontrado un porcentaje de austenita de 40% después de un tratamiento térmico de recocido a 1050°C durante 90 minutos [8]. La diferencia encontrada en los resultados obtenidos durante el desarrollo de este trabajo puede estar dada por variaciones en la composición química de los aceros en cuestión.

El coeficiente de difusión obtenido en hierro puro a temperatura ambiente presenta un valor de $7,2\text{E}-09 \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ [7, 10]. En los aceros DSS y SDSS se han encontrado valores entre $1,0\text{E}-13$ y $9,0\text{E}-15 \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ [8-10]. La diferencia de estos valores en relación al coeficiente de difusión en el hierro puro pone en evidencia que la difusión en los aceros DSS no está determinado solamente por los saltos del hidrógeno entre los intersticios sino que está afectado por la presencia de sitios de atrapamiento que dificultan el proceso difusivo. Teniendo en cuenta que el valor del coeficiente de difusión en la austenita está entre $1,8\text{E}-16$ y $8,0\text{E}-16 \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ [8] se acepta que la difusión del hidrógeno en los aceros DSS se produce predominantemente por la fase ferrítica [8, 91]. Cuando se comparan los valores obtenidos en este trabajo para el coeficiente de difusión aparente estos valores varían en función del estado metalúrgico estudiado siendo el menor valor obtenido de $1,44\text{E}-14 \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ para el estado como recibido longitudinal (CRL), el cual representa un camino de difusión del hidrógeno perpendicular a la dirección de laminación del material, y el mayor valor de $6,1\text{E}-14 \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ para el acero recocido a alta temperatura (TT1300). El resultado obtenido para el coeficiente de difusión aparente en el estado como

recibido está en concordancia con el reportado para el acero SAF 2507 de $1,42E-14 \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ [1]. Para los otros estados metalúrgicos estudiados no se encuentran reportes en la literatura; sin embargo, se ha determinado que para un acero inoxidable dúplex SAF 2205 tratado térmicamente a 1100°C durante una hora, el coeficiente de difusión aparente es $6,4E-14 \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ [91]. La principal diferencia entre los aceros SAF 2205 y SAF 2507 es que el segundo presenta un contenido mayor de elementos de aleación, principalmente Cr y N. La presencia de elementos en solución sólida retrasa el proceso difusivo [139, 140]. Esto podría explicar el hecho de que se requiera una temperatura de recocido mayor en el acero SAF 2507 para generar el mismo coeficiente de difusión que se alcanza en el acero SAF 2205 recocido a una temperatura menor. Una mayor temperatura de recocido genera un equilibrio de los elementos de aleación en las fases presentes, como pudo determinarse a partir del coeficiente de partición igual a 1 encontrado en el material TT1300. La orientación de la austenita en relación a la dirección del flujo de hidrógeno ejerce una influencia directa sobre la difusión efectiva de este elemento. Se han encontrado valores mayores en los casos en que el hidrógeno fluye en dirección paralela a los granos alongados de austenita [6]. Experimentalmente, durante el desarrollo de este trabajo, se determinó que el coeficiente de difusión aparente para el estado CRT tiene un valor mayor ($1.91E-14 \text{ m}^2\text{s}^{-1}$) que el observado en el estado CRL, lo que está en concordancia con lo observado por otros autores [6, 9]. Es importante resaltar que en el estado CRT el hidrógeno fluye paralelamente a las islas de austenita.

Para dilucidar el fenómeno de atrapamiento del hidrógeno en el acero estudiado se hicieron ajustes de los resultados experimentales a partir de modelos teóricos. A continuación se describirán los modelos teóricos usados para el cálculo del coeficiente de difusión, el procedimiento realizado para el ajuste y los resultados de dicho ajuste. En este trabajo se utilizaron dos modelos diferentes, uno propuesto por Turnbull y Hutchings para el análisis del transporte de hidrógeno en una aleación bifásica [9] y otro modelo propuesto por Bouhattate, Legrand y Feaugas que analiza de forma genérica el atrapamiento de hidrógeno a partir de simulación por el método de elementos finitos [141]. A lo largo de este texto se tratarán los términos coeficiente de

difusión efectiva y coeficiente de difusión aparente, respetando la simbología usada por cada uno de los autores de los modelos utilizados, sin embargo, el término es análogo y se refiere al coeficiente de difusión del hidrógeno en una red con presencia de defectos que entorpecen el camino difusivo del hidrógeno.

7.1.1. Modelo de Turnbull y Hutchings

Este modelo usa los conceptos desarrollados para el análisis de la conductividad térmica en materiales compuestos en donde, en esencia, la naturaleza discreta de las fases es representada en términos de un medio efectivo, cuyas propiedades representan apropiadamente el promedio de las propiedades del sistema real. En general, dichos modelos describen el sistema en el estado estacionario. El transporte en función del tiempo o la transferencia de calor a través de un medio compuesto es particularmente difícil de tratar y resolver debido a las complejas condiciones de contorno en las interfaces entre la matriz y las partículas dispersas. Sin embargo, se han determinado expresiones para caracterizar la conductividad térmica efectiva o el coeficiente de difusión efectivo a partir del análisis basado en las condiciones de estado estacionario.

En el modelo propuesto por Turnbull y Hutchings para el análisis de la difusión inicialmente se deriva una expresión para calcular el coeficiente de difusión efectiva del sistema bifásico incorporando un término que representa la solubilidad del hidrógeno en cada una de las fases. Adicionalmente, se definen unas condiciones de contorno en la interface en relación al flujo de hidrógeno de tal forma que $k_{12}C_{\alpha} = k_{21}C_{\gamma}$, donde C_{α} y C_{γ} representan la concentración de átomos de hidrógeno por unidad de volumen de material en la matriz y en la fase dispersa respectivamente. k_{12} y k_{21} son las constantes de transferencia entre las dos fases. Así pues, la difusividad efectiva promedio en la red D_L^{eff} para un material compuesto que contiene fases dispersas de forma cilíndrica orientadas perpendicular al flujo está dada por:

$$D_L^{eff} = \frac{D_{\alpha}}{\varepsilon} \left[\frac{(1 + \varepsilon\delta) - v_d(1 - \varepsilon\delta)}{(1 + \varepsilon\delta) + v_d(1 - \varepsilon\delta)} \right] \quad 7.1$$

donde $\delta = \frac{D_\gamma}{D_\alpha}$, $\varepsilon = \frac{k_{12}}{k_{21}}$ y v_d es la fracción volumétrica de la fase dispersa. Para el caso presente D_γ y D_α son los coeficientes de difusión en la red de las fases austenita y ferrita respectivamente. A primera vista, esta ecuación muestra una característica importante, cuando $\delta = 0$, el valor del D_L^{eff} está influenciado por un factor $\left(\frac{1-v_d}{1+v_d}\right)$, que se denomina factor de tortuosidad. Sin embargo, esta ecuación deja de ser válida para valores muy pequeños de ε , lo que limita el uso de la teoría del medio efectivo en el análisis de la difusión de hidrógeno en una aleación bifásica. En vista de dichas limitaciones, se hace necesario considerar el uso de ecuaciones de continuidad para describir el transporte del hidrógeno atómico. Teniendo en cuenta la compatibilidad de los transientes de permeación con las Leyes de Fick, pueden usarse coeficientes de difusión efectiva para la matriz y para la fase dispersa. Asumiendo como condición de contorno que las fases son continuas y teniendo en cuenta la presencia de trampas reversibles en cada fase, se tiene:

$$\frac{\delta C_\alpha}{\delta t} = D_\alpha^{eff} \frac{\delta^2 C_\alpha}{\delta x^2} \frac{1}{1 + N_1 \frac{k_1}{p_1}} (k_{12} C_\alpha - k_{21} C_\gamma) \quad 7.2$$

$$\frac{\delta C_\gamma}{\delta t} = D_\gamma^{eff} \frac{\delta^2 C_\gamma}{\delta x^2} \frac{1}{1 + N_2 \frac{k_2}{p_2}} (k_{12} C_\alpha - k_{21} C_\gamma) \quad 7.3$$

donde N es la densidad de trampas reversibles dominante en cada fase, k y p son las constantes de transferencia del hidrógeno hacia y desde los sitios ocupados, respectivamente. Los subíndices 1 y 2 se refieren a las fases ferrita y austenita, respectivamente. A partir de las ecuaciones 7.2 y 7.3 se determinan los coeficientes de difusión efectiva para cada fase, siendo que:

$$D_\alpha^{eff} = \frac{D_\alpha}{1 + N_1 \frac{k_1}{p_1}} \quad 7.4$$

$$D_\gamma^{eff} = \frac{D_\gamma}{1 + N_2 \frac{k_2}{p_2}} \quad 7.5$$

Para fracciones volumétricas de austenita mayores que 44%, la suposición de continuidad es una aproximación razonable, toda vez que la distancia entre las

fases embebidas es rápidamente contrarrestada por la alta velocidad de transferencia de los átomos de hidrógeno en la ferrita. Sin embargo, para fracciones volumétricas menores de austenita la suposición de continuidad de las fases podría tornarse no válida. A partir del análisis de resultados experimentales, Turnbull y Hutchings proponen un coeficiente de difusión efectivo para una aleación con múltiples trampas dado por la ecuación 2.11 del capítulo 2:

$$D_{eff} = \frac{D_N \omega}{1 + \sum_{r=1}^n N_r \frac{k_r}{p_r}} \quad 2.11$$

donde D_N es el coeficiente de difusión del hierro puro en la red libre de defectos y el factor de tortuosidad ω debe incluirse para tener en cuenta el efecto de la austenita sobre el camino difusivo efectivo del hidrógeno en el acero bifásico; N es la densidad de trampas reversibles, k y p son las constantes de transferencia del hidrógeno hacia y desde los sitios ocupados. El valor del factor de tortuosidad ω depende tanto de la forma y orientación de la fase embebida como de la fracción volumétrica de la misma [9]. De una manera general, la microestructura de los aceros dúplex puede ser pensada como cilindros de austenita embebidos en una matriz de ferrita [9]. Para cilindros orientados en forma paralela a la dirección del flujo (condición CRT en este trabajo) en un acero con una fracción volumétrica de austenita de 44% el valor de ω se estima como 0,5. Cuando el flujo es perpendicular a la orientación de los cilindros de austenita (condición CRL en este trabajo) el valor estimado es de ω es 0,25 [142].

Como se explicó en el capítulo 2, en el modelo propuesto por los autores el término de la sumatoria en la ecuación 2.11 fue expandido, dando como resultado la ecuación 2.12. El valor de $N_1 \frac{k_1}{p_1}$ puede calcularse a partir del coeficiente de difusión efectivo de un acero completamente ferrítico y se estima igual a $1,3E+03$ [9]. El valor de $N_2 \frac{k_2}{p_2}$ está relacionado con la solubilidad del hidrógeno en las fases ferrita y austenita (S_γ, S_α) y está dado por las ecuaciones 2.13 y 2.14.

Perng y Alstetter han derivado una ecuación para calcular la solubilidad de los átomos de hidrógeno en aceros inoxidable austeníticos [143], dicha ecuación se presenta en 7.6 y está dada para 1 atm de presión de hidrógeno.

$$S_{\gamma} = 1,18E - 03 \exp\left(-\frac{6,86}{RT} kJmol^{-1}\right) \frac{(\text{átomos } H)}{(\text{átomos } Fe)} \quad 7.6$$

La evaluación de la solubilidad de los átomos de hidrógeno en la fase ferrítica es más compleja debido a la presencia de elementos de aleación. Asumiendo que los elementos de aleación actúan simplemente como trampas, puede considerarse que el valor de la solubilidad en la fase ferrítica de los aceros dúplex es igual al valor de la solubilidad en el hierro puro para una atmósfera de presión y está dado en función de la temperatura por la expresión 7.7 [144]:

$$S_{\alpha} = \frac{\exp\left[-\left(\frac{3120}{T}\right) + 3,21\right]}{T^{7/4}} \frac{(\text{átomos } H)}{(\text{átomos } Fe)} \quad 7.7$$

Los autores realizaron los cálculos para una temperatura de 295K, y obtuvieron un valor de $\frac{N_2 k_2}{p_2}$ igual a 3,3E+02 para un acero con un contenido de austenita de 44%.

El tercer parámetro de atrapamiento de la ecuación 2.12 del capítulo 2, asociado con la interface ferrita-austenita no puede calcularse directamente a partir de los datos disponibles por lo que debe encontrarse una forma de hallar los valores de N_3 y k_3/p_3 . En las líneas siguientes mostraremos como los autores Turnbull y Hutchings calcularon dichos parámetros, con el objetivo de encontrar una expresión para el cálculo de la energía de atrapamiento de hidrógeno en un acero dúplex. Posteriormente mostraremos que es posible una variante de dicho método, la cual se propone en este trabajo como opción más adecuada y exacta. Inicialmente se considera el cálculo de N_3 . De acuerdo a Turnbull y Hutchings el número de sitios de atrapamiento en la interface por unidad de volumen (N_3) puede ser estimado como sigue: se divide el área de la interface α/γ por el área de la cara de la celda unitaria de la matriz α , de este modo se halla el número de celdas unitarias en la interface por unidad de volumen de material. Este número se multiplica por el número de sitios de

atrapamiento intersticial por celda unitaria y así se determina el valor de N_3 [82]. El área de la celda unitaria de la matriz ferrítica es igual a $8,2E-20 \text{ m}^2$ y se asume que los sitios intersticiales preferenciales para el atrapamiento del hidrógeno sean los sitios tetraédricos. De este modo el número de sitios intersticiales por celda unitaria es igual a 12 [9]. Turnbull y Hutchings calcularon el área de la interface α/γ a partir del área de austenita medida por análisis de imágenes tanto para la sección transversal cuanto longitudinal, asumiendo que las islas de austenita son cilindros. Así pues, a partir del área de austenita en la sección transversal calcularon el radio promedio ($A_\gamma = \pi r_p^2 n_t$) y a partir del área de austenita en la sección longitudinal calcularon la altura promedio del cilindro ($h_p = A_\gamma / r_p n_l$). El área de la interface α/γ está dada por:

$$A_{interface \alpha/\gamma} = 2\pi r_p h_p \left(n_t^{1/2} n_l \right) \quad 7.8$$

donde $\left(n_t^{1/2} n_l \right)$ es el número de islas de austenita por unidad de volumen, siendo los subíndices t y l relacionados con las secciones transversal y longitudinal, respectivamente. A partir de estas ecuaciones los autores calcularon el valor de N_3 para un acero conteniendo 44% de austenita. El resultado obtenido fue de $4,6E+25$ sitios por m^{-3} . A partir de este resultado y conociendo el coeficiente de difusión experimental $D_{promedio} = 1,5E-14 \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ determinaron el valor de k_3/p_3 . Teniendo en cuenta la expresión 7.9 determinaron la energía de atrapamiento correspondiente a la interface α/γ , encontrando un valor de $-51,7 \text{ kJ mol}^{-1}$. En esta expresión N_L es el número de sitios intersticiales tetraédricos en la red de la ferrita ($5,2E+29$ sitios por m^3).

$$\left(k_3/p_3 \right) N_L = \exp \left(\frac{-\Delta E}{RT} \right) \quad 7.9$$

El valor de energía de atrapamiento corresponde a la energía de atrapamiento de trampas bidimensionales (relacionadas con bordes de grano), según los valores reportados en la Tabla 2.4. Consecuentemente, la interface ferrita/austenita puede comportarse como una trampa mixta, es decir reversible o irreversible, dependiendo del valor de energía de atrapamiento.

7.1.2. Análisis de los resultados de difusión de H usando el Modelo de Turnbull y Hutchings modificado

A partir de las ecuaciones 2.11-2.14 se determinará un coeficiente de difusión teórico que será comparado con el obtenido experimentalmente durante el desarrollo de este trabajo. Para ello se evaluarán distintas energías de interacción entre la interface α/γ y el hidrógeno, partiendo inicialmente por la obtenida por Turnbull y Hutchings de $-51,7 \text{ kJ mol}^{-1}$ [9]. Así pues es necesario determinar los valores de $N_1 \frac{k_1}{p_1}$, $N_2 \frac{k_2}{p_2}$ y $N_3 \frac{k_3}{p_3}$ para cada estado metalúrgico estudiado.

El valor de $N_1 \frac{k_1}{p_1}$ asociado al atrapamiento de hidrógeno en la ferrita es estimado igual al considerado por el modelo de Turnbull y Hutchings, calculado a partir del coeficiente de difusión del hidrógeno en la ferrita, cuyo valor es de $1,3\text{E}+03$.

Similarmente, usando las ecuaciones 2.13 y 2.14 se puede calcular el valor de $N_2 \frac{k_2}{p_2}$ para cada uno de los estados metalúrgicos estudiados.

Teniendo en cuenta que durante el desarrollo de esta tesis, las curvas de permeación se obtuvieron a una temperatura de 298K, a partir de las ecuaciones 7.6 y 7.7 se obtiene el valor de la solubilidad del hidrógeno en ambas fases, encontrándose los siguientes valores: $S_\gamma = 7,39\text{E} - 05 \frac{(\text{átomos H})}{(\text{átomos Fe})}$ y $S_\alpha = 3,29\text{E} - 08 \frac{(\text{átomos H})}{(\text{átomos Fe})}$. Los resultados obtenidos para el parámetro de atrapamiento de hidrógeno relacionado con la fase austenita se presentan en la Tabla 7.1.

Tabla 7.1. Parámetro de atrapamiento relacionado con la fase austenítica

Estado Metalúrgico	Fracción de área de austenita	Parámetro de atrapamiento $\frac{N_2 k_2}{p_2}$
CRL	0,55	457,5
CRT	0,53	422,2
TT1050	0,43	282,4
TT1300	0,26	131,5

El parámetro de atrapamiento relacionado con la austenita es directamente proporcional a la fracción volumétrica de austenita y disminuye con el aumento de la temperatura de recocido.

Como se mencionó anteriormente, el valor de $N_3 \frac{k_3}{p_3}$ no puede obtenerse directamente a partir de los resultados obtenidos. Sin embargo, puede hallarse el valor de k_3/p_3 asumiendo valores de energía de interacción entre el hidrógeno y la interface α/γ , considerando que la austenita se comporta como una fase particulada y la interface como una trampa bidimensional. Ahora bien, para el cálculo de N_3 proponemos una metodología diferente a la asumida por Turnbull y Hutchings en su modelo, el cual es bastante general y restringe particularidades en cuanto a la forma y distribución de las fases. El tratamiento térmico realizado a las muestras durante este trabajo, tiene como consecuencia la pérdida de la estructura de laminación, por esta razón no deberían encontrarse diferencias significativas en la microestructura de las secciones transversal y longitudinal en los aceros que han sido tratados térmicamente, por lo tanto se espera que los valores de n_l y n_t sean iguales y el método desarrollado por Turnbull y Hutchings para encontrar el área de la interface no sería aplicable para el ajuste de los datos experimentales obtenidos en este trabajo. Así pues, se desarrolló un método alternativo para el cálculo del radio y la altura promedio de las islas de austenita. A continuación se describe el método empleado para calcular el área de la interface. En este caso dicha área estará descrita por la ecuación 7.10.

$$A_{interface \alpha/\gamma} = 2\pi r_p h_p n_{total} \quad 7.10$$

donde r_p es el radio promedio, h_p es la altura promedio y n_{total} es el número de islas de austenita por unidad de volumen.

Considerando que las islas de austenita son aproximadamente cilíndricas, el área estaría dado por:

$$A_\gamma = (2\pi r h + 2\pi r^2)n_{total} \quad 7.11$$

A partir de análisis de imágenes se determinó el diámetro de Feret y el número total de islas de austenita por unidad de volumen y a partir de estos valores se calculó el radio promedio y la altura (h). El diámetro de Feret es usado en microscopía para caracterizar partículas de forma irregular, en general se expresa en μm . Para calcularlo se representa la distancia entre dos líneas paralelas que son tangenciales al contorno de la proyección de la partícula, tal como puede observarse en la Figura 7.1. Pueden determinarse diferentes diámetros de Feret de acuerdo con la dirección en que se tracen las tangentes, para caracterizar apropiadamente una partícula deben determinarse el máximo y el mínimo diámetro de Feret, $X_{Fm\acute{a}x}$ y $X_{Fm\acute{i}n}$ respectivamente [145].

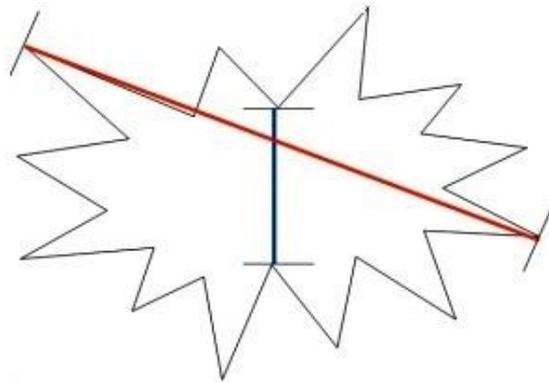


Figura 7.1. Esquema representativo de la determinación del diámetro de Feret. La línea roja representa $X_{Fm\acute{a}x}$ y la línea azul representa $X_{Fm\acute{i}n}$ [145].

El diámetro de Feret para las diferentes microestructuras evaluadas fue calculado usando el Software Image J. Se utilizaron las mismas micrografías que fueron usadas para determinar la fracción volumétrica de austenita, en la misma medición se realizó el conteo de las islas de austenita. En total se analizaron 20 micrografías para cada estado metalúrgico estudiado. En la

Tabla 7.2 se muestran los resultados obtenidos a partir del análisis de imágenes para el diámetro de Feret y el número de islas de austenita por unidad de volumen. Los valores se presentan como promedio de las 20 mediciones realizadas.

Tabla 7.2. Diámetro de Feret y número de islas de austenita

Estado Metalúrgico	Diámetro de Feret [μm]	Número de islas de austenita por unidad de volumen
CRL	20,16 \pm 5,44	429
CRT	16,71 \pm 3,95	558
TT1050	24,15 \pm 5,02	358
TT1300	13,09 \pm 2,45	419

A partir del diámetro de Feret se obtiene el radio promedio del cilindro de austenita y conociendo el área de austenita es posible hallar el valor de la altura promedio. La ecuación 7.11 describe el área de austenita considerando que las islas son completamente cilíndricas. Sin embargo, el análisis metalográfico permitió establecer que dicha suposición no es correcta y adicionalmente se observó una diferencia clara en la morfología de las islas de austenita en función del estado metalúrgico estudiado. Las islas de austenita tienen una forma predominantemente alargada para el estado CRL, presentan una forma más redondeada en los estados CRT y TT1050, y finalmente el recocido a alta temperatura genera una morfología casi circular en dichas islas. Así pues, se consideró conveniente usar un factor de forma para cada estado metalúrgico en función de la morfología predominante de las islas de austenita, puesto que considerar que dichas islas son completamente cilíndricas, como lo supusieron Turnbull y Hutchings podría dar lugar a un error no despreciable en el cálculo. El factor de forma se considera igual a 1 para un círculo perfecto y tiene diversos valores asociados a la circularidad de las formas analizadas [145]. En la Tabla 7.3 se presentan las formas seleccionadas para cada condición metalúrgica estudiada, de acuerdo con la morfología observada en las micrografías y el factor de forma correspondiente.

Tabla 7.3. Factor de forma para cada estado metalúrgico estudiado

Estado Metalúrgico	Morfología predominante	Factor de forma adimensional
CRL		0,49
CRT		0,86
TT1050		0,86
TT1300		0,95

De esta manera la ecuación 7.11 usada para el cálculo de la altura del cilindro, es multiplicada por el factor de forma, dando lugar a la ecuación 7.12:

$$A_{\gamma} = FF(2\pi rh + 2\pi r^2)n_{total} \quad 7.12$$

A partir de la fracción de área de austenita medida para cada estado metalúrgico (Tabla 7.1) y usando la ecuación 7.12 se calcula el valor de la altura promedio. Sustituyendo los valores obtenidos para el radio de Feret promedio y la altura promedio en la ecuación 7.10 puede finalmente calcularse el área de la interface α/γ .

Como se mencionó en la explicación del Modelo de Turnbull y Hutchings, el valor de N_3 está dado por:

$$N_3 = \frac{A_{interface \alpha/\gamma}}{A_{celda unitaria \alpha}} \cdot \text{sitios intersticiales por celda unitaria} \quad 7.13$$

Teniendo en cuenta que el área de la celda unitaria de la matriz de ferrita es igual a $8,2E-20 \text{ m}^2$ y que los sitios intersticiales preferenciales para el

hidrógeno son los tetraédricos, el número de sitios por celda unitaria será 12. Los valores obtenidos para cada estado metalúrgico estudiado se resumen en la Tabla 7.4:

Tabla 7.4. Área de la interface y valores calculados de N_3

Estado Metalúrgico	Área de la interface α/γ [m^2]	Densidad de sitios de atrapamiento en la interface (N_3) [sitios m^{-3}]
CRL	1,12	1,64E+20
CRT	0,61	8,92E+19
TT1050	0,5	7,24E+19
TT1300	0,3	4,35E+19

La densidad de sitios de atrapamiento en la interface α/γ (N_3) calculada teniendo en cuenta la morfología de las islas de austenita y asumiendo que éstas no son cilindros perfectos es entre 5 y 6 órdenes de magnitud menor que la encontrada por Turnbull y Hutchings, la cual fue de $4,6E+25$ sitios m^{-3} para un acero con una fracción volumétrica de 44% de austenita [9]. Esta diferencia, sin duda, está relacionada con la incorporación del factor de forma en el cálculo de la altura del cilindro y la consideración del diámetro de Feret en la geometría de las islas de austenita, pues el área de la interface α/γ se ve reducida al introducir dicho factor y en consecuencia, de acuerdo con la ecuación 7.13, el valor de N_3 disminuirá.

La relación entre las constantes de transferencia de hidrógeno k_3/p_3 puede calcularse a partir de la ecuación 7.9, asumiendo distintas energías de interacción entre el hidrógeno y la interface. En primer lugar se asumió una energía idéntica a la obtenida por Turnbull y Hutchings en su trabajo de -52 kJ mol^{-1} [9] y adicionalmente se utilizó una alta energía de -85 kJ mol^{-1} , esta energía de interacción hidrógeno-trampa ha sido observada en interfaces partículas precipitadas – matriz [138], ver Tabla 2.4. Los resultados obtenidos para k_3/p_3 fueron $2,53E-21$ sitios $^{-1}$ m^3 para una energía de interacción de -52 kJ mol^{-1} y $1,55E-15$ sitios $^{-1}$ m^3 cuando el cálculo se realizó teniendo en cuenta una energía de -85 kJ mol^{-1} . El valor de k_3/p_3 encontrado usando la energía de -52 kJ mol^{-1} es prácticamente igual al encontrado por los autores del

modelo de $2,6E-21$ sitios $^{-1}$ m 3 , este último valor es un poco superior debido a que en esta tesis la temperatura usada fue de 298K en cuanto en el trabajo referenciado fue de 295K [9]. Puede observarse que un incremento en la energía de interacción produce un aumento en la relación entre las constantes k_3/p_3 . En la Tabla 7.6 se presentan los valores de $N_3 \frac{k_3}{p_3}$ calculados para cada valor de energía utilizado en función del estado metalúrgico del material.

Tabla 7.6. Valores de $N_3 \frac{k_3}{p_3}$ en función de la energía de interacción H-trampa

Estado Metalúrgico	$N_3 \frac{k_3}{p_3}$	
	$\Delta E = -52 \text{ kJmol}^{-1}$	$\Delta E = -85 \text{ kJmol}^{-1}$
CRL	4,16E-01	2,55E+05
CRT	2,26E-01	1,38E+05
TT1050	1,83E-01	1,12E+05
TT1300	1,10E-01	6,75E+04

Como puede verse en la Tabla 7.6 el valor del parámetro de atrapamiento relacionado con la interface α/γ , $N_3 \frac{k_3}{p_3}$, calculado usando una energía de interacción de -52 kJ mol^{-1} es varios órdenes de magnitud menor que el encontrado por Turnbull y Hutchings en su modelo cuyo valor fue de $1,2E+05$ [9]. Es importante anotar que este valor fue calculado por Turnbull y Hutchings a partir del coeficiente de difusión aparente experimental encontrado para un acero DSS con una fracción volumétrica de austenita de 44%. En nuestro caso se tuvo en cuenta que la morfología de las islas de austenita cambia con el tratamiento térmico y el análisis metalográfico permitió establecer que dichas islas no corresponden a cilindros perfectos. Así las cosas, es bastante relevante el hecho de que para el acero en estado TT1050, cuya fracción volumétrica de austenita es 43%, el valor encontrado para $N_3 \frac{k_3}{p_3}$ es de $1,12E+05$ cuando se calcula asumiendo una energía de interacción H-trampa de -85 kJ mol^{-1} . Es interesante observar la similitud entre los valores encontrados para el parámetro de interface α/γ encontrado para fracciones volumétricas de austenita similares a partir de energías de interacción tan disímiles. La diferencia fundamental está en el método usado para el cálculo

del área de la interface α/γ . Los autores del modelo calculan dicha área asumiendo que las islas de austenita son cilindros perfectos; por otro lado, en el desarrollo de este trabajo, el cálculo del área de la interface α/γ se realizó a partir de análisis de imágenes, encontrándose el diámetro de Feret (parámetro ampliamente usado para la caracterización de partículas de diversas morfologías) y se introdujo un factor de forma que relaciona la morfología predominante en cada estado metalúrgico en función de la circularidad de las partículas (islas de austenita) lo que presupone un cálculo más ajustado a la microestructura observada. Una vez determinados los parámetros de atrapamiento asociados a los sitios que pueden actuar como trampas previstos en el modelo, es decir, sitios asociados a la fase ferrítica (subíndice 1), sitios relacionados con la fase austenita (subíndice 2) y sitios de atrapamiento relacionados con la interface α/γ (subíndice 3) puede determinarse el coeficiente de difusión teórico para cada estado metalúrgico del material. En la Tabla 7.7 se presenta un resumen de los parámetros de atrapamiento relacionados con cada uno de los sitios de atrapamiento del hidrógeno supuestos para el acero SAF 2507, calculados a partir del Modelo de Turnbull y Hutchings modificado, introduciendo las reformas explicadas previamente para la determinación del parámetro de atrapamiento relacionado con la interface α/γ usando una energía de -85 kJmol^{-1} .

Tabla 7.7. Parámetros de atrapamiento encontrados en el acero SAF 2507

Estado Metalúrgico	$N_1 \frac{k_1}{p_1}$	$N_2 \frac{k_2}{p_2}$	$N_3 \frac{k_{3*}}{p_3}$
CRL	1,3E+03	4,58E+02	2,55E+05
CRT		4,22E+02	1,38E+05
TT1050		2,82E+02	1,12E+05
TT1300		1,32E+02	6,75E+04

* Energía utilizada para el cálculo -85 kJmol^{-1}

A partir de estos valores y usando la ecuación 2.11 es posible calcular el coeficiente de difusión teórico para cada estado metalúrgico estudiado. De acuerdo con los parámetros de atrapamiento calculados es evidente que la interface α/γ juega un papel determinante en la difusión del hidrógeno en el

acero estudiado. El valor del coeficiente de difusión calculado a partir de estos parámetros será determinado casi exclusivamente por el parámetro relacionado con la interface puesto que su valor es varios órdenes de magnitud mayor que los parámetros de atrapamiento asociados a las fases. Un caso interesante en este estudio se presenta para el acero recocido a alta temperatura (TT1300), en el cual el parámetro de atrapamiento de la interface α/γ es solo un orden de magnitud mayor que el parámetro de atrapamiento relacionado con la fase ferrítica, lo que podría sugerir que en este estado metalúrgico la interacción del hidrógeno con la ferrita tendría un rol más importante sobre el fenómeno de difusión del hidrógeno en relación con los otros estados metalúrgicos estudiados.

Para el cálculo del coeficiente de difusión aparente teórico a partir del modelo de Turnbull y Hutchings, inicialmente se usó un factor de tortuosidad (ω) de 0,25 para el material en estado CRL donde el flujo de hidrógeno es perpendicular a la fase austenítica y de 0,5 para el material en los demás estados metalúrgicos, puesto que se estima que en éstos el flujo del hidrógeno será paralelo a las islas de austenita, en la Tabla 7.8 se presentan los resultados obtenidos.

Tabla 7.8. Coeficiente de difusión aparente teórico según el modelo de Turnbull

Estado Metalúrgico	Dapp teórico [$m^2 s^{-1}$]		Dapp teórico [$m^2 s^{-1}$]		Dapp experimental [$m^2 s^{-1}$]	% Error	
	$\Delta E = -52 kJ mol^{-1}$		$\Delta E = -85 kJ mol^{-1}$			$\Delta E=-52$	$\Delta E=-85$
CRL	$\omega = 0,25$	1,02E-12	$\omega = 0,25$	7,02E-15	1,44E-14	98,59	105,25
CRT	$\omega = 0,5$	2,09E-12	$\omega = 0,5$	2,57E-14	1,91E-14	99,09	25,64
TT1050	$\omega = 0,5$	2,27E-12	$\omega = 0,5$	3,16E-14	2,10E-14	99,08	33,58
TT1300	$\omega = 0,5$	2,51E-12	$\omega = 0,5$	5,22E-14	6,10E-14	97,57	16,81

El valor del coeficiente de difusión aparente calculado a partir de una energía de interacción trampa-hidrógeno de $-52 kJ mol^{-1}$ es dos órdenes de magnitud mayor que el encontrado experimentalmente en este trabajo. Coeficientes de

difusión de $1,2\text{E-}12 \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ han sido reportados para aceros inoxidables supermartensíticos del tipo 13CrNiMo [146].

Debido al alto porcentaje de error, se decidió encontrar el valor del factor de tortuosidad (ω) que permite ajustar los valores experimentales obtenidos usando una energía de interacción de -85 kJ mol^{-1} con un porcentaje de error de 0,5%; en la Tabla 7.9 se presentan los resultados obtenidos.

Tabla 7.9. Ajuste del coeficiente de difusión aparente teórico y experimental en función del valor del factor de tortuosidad (ω)

Estado Metalúrgico	Factor de tortuosidad (ω)	Dapp teórico* [$\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$]	Dapp experimental [$\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$]	% Error
CRL	0,5105	1,43E-14	1,44E-14	0,5149
CRT	0,3699	1,90E-14	1,91E-14	0,5193
TT1050	0,3338	2,11E-14	2,10E-14	0,5039
TT1300	0,5811	6,07E-14	6,10E-14	0,5052

* Energía utilizada para el cálculo -85 kJmol^{-1}

Es importante recordar que el factor de tortuosidad (ω) depende de la forma, orientación y volumen de la fracción de la fase embebida. Los valores de tortuosidad encontrados están en concordancia con los reportados en la literatura que varían entre 0,21 y 0,59 [7]. En función de la fracción volumétrica de austenita han sido reportados valores de ω de 0,9 para aceros conteniendo 5% de austenita y 0,25 para aceros con una fracción volumétrica de austenita de 44% cuando el flujo de hidrógeno es perpendicular a la orientación de las islas de austenita. Adicionalmente, se ha establecido que para el acero conteniendo 44% de austenita el valor de ω es igual a 0,5 cuando el flujo de hidrógeno es paralelo a la orientación de las islas de austenita [6, 9]. De acuerdo con los valores obtenidos de ω que permiten ajustar los coeficientes de difusión teórico y experimental para el acero SAF 2507 en las condiciones metalúrgicas estudiadas, se hace evidente que el factor de tortuosidad no está determinado exclusivamente por la fracción volumétrica de austenita, al parecer la consideración de la forma de la fase embebida juega un papel determinante en este estudio. En el caso del acero tratado térmicamente a alta temperatura (TT1300) donde el porcentaje de austenita es el menor y el flujo de hidrógeno

es paralelo a la fase embebida es de esperarse, según la teoría de Turnbull y Hutchings, un incremento en el coeficiente de tortuosidad. El valor de ω de 0,5811 encontrado para el material en el estado TT1300 es el mayor valor encontrado en el desarrollo de este estudio; en este estado metalúrgico la fase embebida es casi cilíndrica lo que podría indicar que en el material en dicho estado el coeficiente de difusión es determinado por la fracción volumétrica de austenita y la orientación del flujo de hidrógeno. En los estados metalúrgicos CRT y TT1050 donde la orientación del flujo de hidrógeno es paralela a la fase embebida, los valores de ω encontrados son similares a pesar de que la fracción volumétrica de austenita difiere en un 10%, siendo menor en el estado TT1050. Según la teoría de Turnbull y Hutchings, debería observarse un aumento en el valor de ω para el estado TT1050, sin embargo, dicho incremento no se observa. Teniendo en cuenta que el valor de ω está determinado por la fracción volumétrica de austenita, por la orientación del flujo de hidrógeno y por la morfología de la fase embebida; la similitud de los valores de ω obtenida en los estados CRT y TT1050 podría explicarse por la semejanza de los valores obtenidos tanto en el área de la interface α/γ como en el valor de N_3 en estos dos estados (ver Tabla 7.4). Es decir, en estos estados metalúrgicos la morfología de la fase austenita parece ser relevante en el valor de ω que permite ajustar los resultados teóricos y experimentales. En el caso del material en el estado CRL, el valor del factor de tortuosidad parece estar determinado principalmente por la morfología de la fase austenítica puesto que en este estado, de acuerdo a la teoría de Turnbull y Hutchings debería observarse el menor valor de ω dado que presenta la mayor fracción volumétrica de austenita y el flujo de hidrógeno es perpendicular a la fase embebida, sin embargo, se observa que el valor de ω que permite ajustar los valores teóricos y experimentales en el estado CRL es inclusive mayor que el obtenido para los estados CRT y TT1050. Este resultado podría explicarse por el hecho de que el material en el estado CRL presenta el mayor valor de área de interface α/γ , así pues, queda en evidencia que en este estado la morfología de la fase austenita es preponderante.

Adicionalmente, y de acuerdo a que los resultados experimentales solo pueden ser ajustados usando altos valores de energía de interacción hidrógeno-trampa,

se puede concluir que en el presente acero súper dúplex y en los estados metalúrgicos estudiados, el atrapamiento de hidrógeno se produce particularmente en trampas bidimensionales, en las cuales la interface ferrita/austenita se comporta como una interface partícula-matriz, donde las islas de austenita son sumideros particulados de hidrógeno.

7.1.3. Modelo de Bouhattate, Legrand y Feaugas

Este modelo es propuesto a partir de simulaciones realizadas por elementos finitos de la difusión del hidrógeno a través de una membrana metálica [141]. El modelo se basa en la teoría de atrapamiento desarrollada por Oriani [71] y considera que el hidrógeno puede alojarse en dos lugares distintos, siendo ellos los sitios normales de la red y las trampas. Los sitios normales de la red permiten una rápida difusión del hidrógeno en cuanto la liberación del hidrógeno alojado en las trampas es más difícil. Sitios de atrapamiento característicos son los bordes de grano, las dislocaciones y los átomos de impureza, sin embargo, en el modelo no se hace ninguna diferenciación entre los tipos de trampas [141]. Las variables asociadas a los sitios normales de la red se designaran con el subíndice L y las variables relacionadas con los sitios de atrapamiento serán designadas con el subíndice T .

Teniendo en cuenta las Leyes de Fick, se tiene:

$$\vec{j} = -D_L \times \overrightarrow{grad}(C_L) \quad 7.14$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = div(D_L \times \overrightarrow{grad}(C_L)) \quad 7.15$$

Considerando el hidrógeno atrapado, la concentración de hidrógeno estará dada por:

$$C = C_L + C_T \quad 7.16$$

La ecuación 7.15 puede reescribirse como:

$$\frac{\partial C}{\partial t} - D_L \Delta C_L = \frac{\partial C_L}{\partial t} \left(1 + \frac{\partial C_T}{\partial C_L}\right) - D_L \Delta C_L = 0 \quad 7.17$$

Finalmente,

$$\frac{\partial C_L}{\partial t} - D_{app} \Delta C_L = 0 \quad 7.18$$

Donde D_{app} es el coeficiente de difusión aparente calculado implícitamente y está dado por:

$$D_{app} = \frac{D_L}{1 + \frac{\partial C_T}{\partial C_L}} \quad 7.19$$

La energía de interacción entre el hidrógeno y los sitios normales de la red es menor que la energía de interacción entre el hidrógeno y las trampas. El número de átomos de hidrógeno moviéndose desde los sitios L hacia los sitios T es proporcional a la concentración de hidrógeno en la red C_L . La ocupación de los sitios de la red es generalmente $\theta_L < 1$. La densidad de trampas N_T es mucho menor que la densidad de sitios normales de la red N_L . Por otra parte, si consideramos que la ocupación de los sitios de atrapamiento es menor que 1, $\theta_T < 1$ y en el caso de un estado de equilibrio $\partial C_T / \partial t = 0$, tendremos [147]:

$$C_T = \frac{N_T}{1 + \frac{N_L}{K_T C_L}} \quad 7.20$$

con:

$$K_T = \exp\left(-\frac{\Delta E_T}{k_B T}\right) \quad 7.21$$

donde K_T es una constante cinética de interacción de hidrógeno análoga a k_r/p_r de la ecuación 2.11, k_B es la constante de Boltzmann y ΔE_T es la energía de atrapamiento y corresponde a la diferencia entre la energía de activación para salir de un sitio de atrapamiento y la energía de activación para salir de un sitio normal de la red [148]. La relación $\frac{\partial C_T}{\partial C_L}$, que depende de C_T y C_L puede ser calculada como sigue:

$$\frac{\partial C_T}{\partial C_L} = \frac{C_T(1 - \theta_T)}{C_L} \quad 7.22$$

Finalmente, se tiene una forma explícita para calcular D_{app} en cada nodo del modelo:

$$D_{app} = \frac{D_L}{1 + \frac{C_T}{C_L} \left(1 - \frac{C_T}{N_T}\right)} \quad 7.23$$

Los autores, inicialmente, simularon la permeación de hidrógeno en membranas metálicas teniendo en cuenta el efecto del atrapamiento de hidrógeno y calcularon el D_{app} basado en el modelo de atrapamiento. Las curvas de permeación obtenidas fueron tratadas como curvas pseudo-experimentales con el fin de obtener el coeficiente de difusión efectivo (D_{eff}) a partir del tiempo tangente (t_b) de la ecuación 2.8 del capítulo 2 de este trabajo; como ya se mencionó inicialmente, los términos coeficiente de difusión efectiva y coeficiente de difusión aparente son análogos y se refieren al coeficiente de difusión del hidrógeno en la red con presencia de defectos. A partir de los resultados de las simulaciones Bouhattate *et al.* encontraron que el D_{eff} no varía en función del espesor [141]. Los resultados también permitieron establecer que el valor de D_{eff} disminuye drásticamente cuando se aumenta la densidad de trampas N_T . De esta forma proponen una ecuación fenomenológica, dada por:

$$\tilde{D}_{eff} = D_L \mu \quad 7.24$$

con

$$\mu = \left(\frac{N_L}{N_L + N_T K_T} \right) \quad 7.25$$

Al comparar los resultados obtenidos de \tilde{D}_{eff} con los obtenidos para D_{app} calculados a partir de la ecuación 7.23, los autores encontraron que los coeficientes son iguales cuando se asume que $N_L \gg K_T C_L$. Esto significa que el coeficiente de difusión no solamente es independiente del espesor sino que también es igual tanto en la escala nodal como a escala macro. Los autores

aseguran que este modelo puede aplicarse a modo general, en diversos materiales y solo deberá ser corregido cuando tanto la densidad de trampas como la energía de atrapamiento sean muy altas. Se considera que la densidad de trampas es alta cuando su valor está en el siguiente intervalo $0,1 \text{ mol m}^{-3} \leq N_T \leq 20 \text{ mol m}^{-3}$ [141].

7.1.4. Análisis de los resultados usando el Modelo de Bouhattate *et al.*

A partir de las ecuaciones 7.23 y 7.24 se calculará el coeficiente de difusión aparente para cada estado metalúrgico estudiado usando el modelo propuesto por Bouhattate *et al.* De acuerdo con los cálculos realizados usando el modelo de Turnbull y Hutchings en donde se evidenció que la interface α/γ actúa como sitio preferencial para el atrapamiento del hidrógeno; en el modelo de Bouhattate *et al.* se tendrá en cuenta únicamente la densidad de sitios de atrapamiento relacionados con dicha interface, así pues, se usará la misma densidad de sitios de atrapamiento relacionados con la interface α/γ encontrada a partir de los cálculos realizados por el modelo de Turnbull y Hutchings modificado, con las mismas consideraciones de morfología explicadas en el numeral 7.1.2.

En el modelo desarrollado por Bouhattate *et al.* la densidad de sitios de atrapamiento está dada en mol m^{-3} , por esta razón se precisa hacer una conversión de unidades de los valores encontrados para N_3 . Teniendo en cuenta que la densidad de sitios tetraédricos en la red bcc del hierro N_L es igual a $8,5\text{E}+05 \text{ mol m}^{-3}$ [78], se calcula el valor de N_T para cada estado metalúrgico estudiado. En la Tabla 7.10 se presentan los resultados obtenidos:

Tabla 7.10. Densidad de sitios de atrapamiento en la interface α/γ

Estado Metalúrgico	Densidad de sitios de atrapamiento en la interface N_3 [sitios m^{-3}]	Densidad de sitios de atrapamiento en la interface N_T [mol m^{-3}]
CRL	1,64E+20	2,68E-04
CRT	8,92E+19	1,46E-04
TT1050	7,24E+19	1,18E-04
TT1300	4,35E+19	7,11E-05

Puede observarse que la densidad de sitios de atrapamiento en la interface N_T es muy baja (varios órdenes de magnitud menor que $0,1 \text{ mol m}^{-3}$) el modelo puede usarse sin correcciones. Es importante anotar que el modelo de Bouhattate *et al.* fue propuesto para aceros martensíticos, por lo tanto los valores de K_T calculados por los autores no son aplicables al material estudiado en esta tesis. Por esta razón, para el cálculo de K_T se consideran dos tipos de energía de atrapamiento diferentes, inicialmente los cálculos serán realizados usando $\Delta E_T = -0,55 \text{ eV}$ que es un valor típico de energía de atrapamiento de hidrógeno en borde de grano y un valor de $\Delta E_T = -0,9 \text{ eV}$ que caracteriza la energía de interacción del hidrógeno con interfaces matriz-partícula [73] y teniendo en cuenta que los experimentos se realizaron a 298K y la constante de Boltzmann $k_B = 8,62\text{E} - 05 \text{ eVK}^{-1}$ puede determinarse el valor de K_T . Los valores de K_T son $1,99\text{E}+09$ y $1,64\text{E}+15$ para valores de $\Delta E_T = -0,55 \text{ eV}$ y $\Delta E_T = -0,9 \text{ eV}$, respectivamente.

A partir de estos valores se calcula el valor de μ y considerando que el valor del coeficiente de difusión en la red del hierro es $D_L = 7,2\text{E} - 09 \text{ m}^2\text{s}^{-1}$, se puede calcular el valor del coeficiente de difusión aparente para cada estado metalúrgico estudiado. En la Tabla 7.11 se presentan los valores encontrados en función de la energía de atrapamiento utilizada para el cálculo:

Tabla 7.11. Valores de μ y coeficiente de difusión aparente teórico para diferentes energías de atrapamiento según el modelo de Bouhattate *et al*

Estado Metalúrgico	$\Delta E = -0,55 \text{ eV}$		$\Delta E = -0,9 \text{ eV}$	
	μ	Dapp teórico ($\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$)	μ	Dapp teórico ($\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$)
CRL	0,61	4,42E-09	1,93E-06	1,39E-14
CRT	0,74	5,37E-09	3,54E-06	2,55E-14
TT1050	0,78	5,64E-09	4,38E-06	3,15E-14
TT1300	0,86	6,17E-09	7,27E-06	5,23E-14

Puede observarse que los valores del coeficiente de difusión aparente calculados asumiendo la energía de atrapamiento de hidrógeno en borde de grano $\Delta E_T = -0,55 \text{ eV}$, son del mismo orden del coeficiente de difusión en hierro puro [7, 10] lo que no concuerda con la naturaleza metalúrgica del

material estudiado durante el desarrollo de este trabajo. Por otra parte, los valores calculados asumiendo una alta energía de interacción $\Delta E_T = -0,9 \text{ eV}$, son idénticos a los valores obtenidos por el Modelo de Turnbull y Hutchings modificado y propuesto en esta tesis; para los materiales en estado CRT, TT1050 y TT1300 usando un factor de tortuosidad (ω) igual a 0,5. Por otro lado, el valor calculado para el coeficiente de difusión aparente para el material en estado CRL a partir del modelo de Bouhattate et al de $1,39\text{E}-14 \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ es muy similar al obtenido experimentalmente durante este trabajo para este estado metalúrgico, cuyo valor fue de $1,44\text{E}-14 \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, el resultado teórico se ajusta al experimental con un porcentaje de error del 3,7%.

Estos resultados confirman la validez de las consideraciones propuestas en este trabajo modificando el Modelo de Turnbull y Hutchings para la evaluación de la difusividad del hidrógeno en aceros dúplex relacionados con la cantidad, distribución y forma de la austenita en la matriz de ferrita.

7.1.5. Evaluación de la influencia del factor de forma sobre el resultado del coeficiente de difusión

Para determinar si la introducción de un factor de forma en el cálculo del área de la interface α/γ y de la densidad de trampas asociadas a la misma (N_3) tiene una influencia sobre el parámetro de atrapamiento $N_3 \frac{k_3}{p_3}$ y en consecuencia sobre el coeficiente de difusión aparente, se calculó el valor del parámetro de atrapamiento de la interface asumiendo un factor de forma igual a 1, es decir, asumiendo que las islas de austenita son cilindros perfectos.

En la Tabla 7.12 se presentan los resultados obtenidos para cada estado metalúrgico estudiado y se compara con el valor que se obtuvo cuando el cálculo se realizó introduciendo el factor de forma en función de la morfología observada en cada uno de los estados metalúrgicos.

Tabla 7.12. Parámetro de atrapamiento de la interface

Estado Metalúrgico	$N_3 \frac{k_3}{p_3}$ usando factor de forma	$N_3 \frac{k_3}{p_3}$ usando factor de forma = 1
CRL	2,55E+05	1,28E+05
CRT	1,38E+05	1,47E+05
TT1050	1,12E+05	9,10E+04
TT1300	6,75E+04	5,89E+04

A partir de los valores obtenidos asumiendo que las islas de austenita son cilindros perfectos y siguiendo los procedimientos establecidos para cada uno de los modelos, se cálculo el coeficiente de difusión aparente teórico asumiendo una alta energía en la interface α/γ . El resultado se presenta en la Tabla 7.13.

Tabla 7.13. Coeficiente de difusión teórico calculado asumiendo islas de austenita perfectamente cilíndricas, factor de forma = 1

Estado Metalúrgico	Dapp experimental [m ² s ⁻¹]	Dapp teórico Modelo Turnbull [m ² s ⁻¹]		Dapp teórico Modelo Bouhattate [m ² s ⁻¹]
CRL	1,44E-14	$\omega = 0,25$	1,42E-14	2,83E-14
CRT	1,91E-14	$\omega = 0,50$	2,24E-14	2,23E-14
TT1050	2,10E-14	$\omega = 0,50$	3,87E-14	3,86E-14
TT1300	6,10E-14	$\omega = 0,50$	5,86E-14	5,88E-14

Como era de esperarse, el valor del coeficiente de difusión aparente calculado usando el Modelo de Turnbull para el material tratado térmicamente a alta temperatura (TT1300) en donde las islas de austenita presentan una morfología casi cilíndrica, el resultado obtenido con un factor de forma igual a 1 se ajusta el valor obtenido experimentalmente con un error aproximado de 4%. De igual manera, para el estado metalúrgico CRL, si el coeficiente de difusión aparente se calcula asumiendo un valor de factor de tortuosidad $\omega = 0,25$ (valor propuesto por Turnbull para un acero conteniendo 44% de austenita) y un factor de forma igual a 1 se consigue un buen ajuste de los resultados con

un porcentaje de error aproximado de 1,5%. Es decir, en materiales donde la morfología de las islas de austenita se asemeja a una forma cilíndrica, el Modelo de Turnbull y Hutchings podría ser usado sin considerar las modificaciones propuestas en este trabajo en relación al uso del factor de forma y los coeficientes de difusión calculados tendrían porcentajes de error razonables menores del 5%. Sin embargo, para los otros estados metalúrgicos estudiados el valor del coeficiente de difusión aparente teórico resulta superior si se compara con el valor obtenido usando el factor de forma tanto para el modelo de Turnbull como para el modelo de Bouhattate, resultados presentados en las Tablas 7.8 y 7.12 respectivamente. Este incremento se debe fundamentalmente al aumento en el área de la interface α/γ y por lo tanto a la densidad de sitios de atrapamiento relacionados con dicha interface cuando no se considera la morfología real de las islas de austenita para cada estado metalúrgico y se considera que éstas son cilindros perfectos en la realización de los cálculos. Así pues, se confirma la importancia de tener en cuenta el factor de forma para aquellos casos donde la morfología de las islas de austenita sea irregular.

7.1.6. Análisis final de los resultados obtenidos en los ensayos de permeación electroquímica de hidrógeno

Los ensayos de permeación electroquímica de hidrógeno realizados para evaluar el efecto de la microestructura sobre la difusión del hidrógeno en un acero súper dúplex SAF 2507, permitieron concluir que existe un aumento en el coeficiente de difusión del hidrógeno con la temperatura de recocido y que el material en estado como recibido presenta el menor coeficiente de difusión cuando el flujo de hidrógeno es perpendicular a la orientación de las islas de austenita. En la literatura especializada no se encuentran reportes suficientes sobre el coeficiente de difusión para este acero en función del tratamiento térmico. El D_{app} encontrado en el material en estado CRL $1,44E-14 \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ está en concordancia con el publicado por Alsarraf de $1,42E-14 \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ [1]. Sin embargo, es importante anotar que los experimentos realizados por Alsarraf se llevaron a cabo a una temperatura de 50°C y la densidad de carga aplicada para la generación del hidrógeno fue de 1 mA cm^{-2} [1]. En el desarrollo de esta

tesis las permeaciones de hidrógeno se realizaron a una temperatura de 25°C y la generación de hidrógeno se realizó aplicando una corriente catódica de 10 mA cm⁻². Se ha determinado experimentalmente, que tanto la corriente usada para la generación de hidrógeno como la temperatura a la que se realizan los ensayos modifican el transiente de permeación, de tal manera que un aumento en cualquiera de estas dos variables tiene como consecuencia un incremento tanto en la cinética de crecimiento del transiente como en el valor del flujo en el estado estacionario y por lo tanto, un aumento en la temperatura de ensayo o en la corriente de generación de hidrógeno genera un aumento en el coeficiente de difusión del hidrógeno en el material [6, 78, 148-150]. Esto podría explicar el hecho de obtener el mismo coeficiente de difusión para el material como recibido en dos trabajos realizados en condiciones diferentes puesto que Alsarraf usa una temperatura 2 veces mayor pero al mismo tiempo utiliza una corriente de generación de hidrógeno 10 veces menor que la usada durante el desarrollo de este trabajo. Por otro lado Turnbull obtuvo un coeficiente de difusión efectiva para un acero Uranus B50® en el estado como recibido longitudinal a una temperatura de 22°C igual a 1,5E-14 m² s⁻¹ [6]. El acero SAF 2507 presenta un contenido mayor de elementos de aleación (incluyendo nitrógeno) si se compara con el acero Uranus B50®, lo que podría explicar la disminución del coeficiente de difusión efectivo observado en el acero SAF 2507, pues se ha determinado que los elementos de aleación en solución sólida pueden constituirse como sitios de atrapamiento para el hidrógeno [139, 140]. En este mismo trabajo, Turnbull reporta un incremento en un factor 2 para el coeficiente de difusión efectivo del hidrógeno en el acero Uranus B50® cuando los ensayos se realizan en el sentido transversal a la laminación [6]. A pesar de que en este estudio se encontró un incremento en el coeficiente de difusión en el estado CRT en relación al calculado para el estado CRL, este incremento fue en un factor de 1,32, este valor es un poco menor que el reportado por Turnbull, sin embargo, es importante recordar que no se trata del mismo acero. El incremento del coeficiente de difusión en el material en el estado CRT podría explicarse en función del espaciamiento inter-austenítico que para este estado es un 7% mayor que el espaciamiento entre las islas de austenita en el estado CRL, pues se ha establecido que en cuanto más próximas están las trampas, menos hidrógeno entra en la matriz

entorpeciendo el fenómeno difusivo [75]. Por otro lado, Zakroczymski y Owczarek realizaron ensayos de desorción de hidrógeno en un acero dúplex H25N5M con una fracción volumétrica aproximada de 40% donde el flujo de hidrógeno se produjo paralelamente a las islas alargadas de austenita. En sus trabajos los autores encontraron valores de difusión efectiva entre $1,2E-16$ y $1,4E-16 \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ [7, 8], este valor está en concordancia con los valores reportados para aceros austeníticos que varían entre $1,8E-16$ y $8E-16 \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ [151, 152]. Por esta razón, Zakroczymski y Owczarek proponen que el atrapamiento del hidrógeno en los aceros inoxidables dúplex ocurre principalmente por la disolución del hidrógeno en la fase austenítica. Sin embargo, indican que bajo condiciones severas de carga, algunos defectos estructurales principalmente la interface α/γ podrían actuar como sitios de atrapamiento para el hidrógeno [7, 8, 92]. Los valores reportados por estos autores son 2 órdenes de magnitud menor que los encontrados durante el desarrollo de este trabajo. Adicionalmente, usando el modelo propuesto por Turnbull y Hutchings [9] se determinó que el valor del factor de atrapamiento de hidrógeno en la austenita es menor que el calculado para los otros dos tipos de trampas asumidos en el modelo (ferrita e interface α/γ), es decir, de acuerdo a los resultados encontrados en este trabajo la solución sólida del hidrógeno en la fase austenítica no es determinante sobre el proceso de difusión de hidrógeno en el acero inoxidable súper dúplex SAF 2507. No se encontraron reportes en la literatura de valores para el coeficiente de difusión efectiva del hidrógeno en el acero SAF 2507 tratado térmicamente. No obstante, el aumento observado en el coeficiente de difusión aparente del hidrógeno en el material tratado térmicamente es coherente con los resultados obtenidos a partir del modelo de Turnbull, donde se verificó que la densidad de trampas asociadas a la interface α/γ disminuye con el aumento de la temperatura de recocido. El valor encontrado para la densidad de trampas en el material CRL es un poco más del doble que el calculado para el acero en estado TT1050 y casi 4 veces mayor que el correspondiente al material en el estado TT1300. Un aumento en la densidad de trampas tiene como consecuencia un entorpecimiento del proceso difusivo, esto explica que el coeficiente de difusión efectiva sea menor para el material en el estado CRL. A partir de los cálculos teóricos fue posible establecer que la interface α/γ juega un papel

determinante sobre la difusión del hidrógeno en este tipo de aceros. De igual manera, teniendo en cuenta los valores de los parámetros de atrapamiento calculados, se estableció que en el material tratado térmicamente a alta temperatura (TT1300), la disolución del hidrógeno en la fase ferrítica podría considerarse como un factor que contribuye al retraso del fenómeno difusivo conjuntamente con el atrapamiento propio de la interface α/γ . Esto podría explicar el hecho de que el factor de tortuosidad que permite ajustar los resultados experimentales a los cálculos teóricos para el material TT1300 sea mayor que el encontrado en los materiales CRT y TT1050. Así pues, podría pensarse que en los aceros DSS y SDSS tratados térmicamente a alta temperatura, en donde se obtienen altas fracciones volumétricas de ferrita, el factor de tortuosidad no describiría únicamente el retraso generado en la difusión por la presencia de la fase austenítica sino que describiría también el retraso generado por la interacción del hidrógeno con la ferrita. Por otro lado, el ajuste de los resultados experimentales a partir de los cálculos teóricos usando dos modelos diferentes [9, 141] solo fue posible cuando los cálculos se realizaron asumiendo energías de interacción elevadas. Usualmente, este tipo de energía ha sido encontrada en interfaces matriz – partícula, específicamente en precipitados TiC, Fe₃C, MnS en una matriz ferrítica [138, 140, 153-156]. Generalmente, cuando la energía de interacción trampa-hidrógeno tiene valores entre 0,8 y 0,98 eV, las trampas se consideran irreversibles, sin embargo, se ha establecido que pueden comportarse como trampas reversibles o irreversibles en función de la coherencia entre la partícula y la matriz, siendo irreversibles cuando la interface matriz-partícula es incoherente [73]. Jiao H. *et al.* estudiaron la relación de orientación en estructuras interfaciales en un acero inoxidable dúplex Zeron 100® y encontraron que la interface α/γ tiene un carácter semi-coherente [157]. Esto podría explicar que la interface actúe como una trampa reversible a pesar de la alta energía de interacción con el hidrógeno.

Resumiendo, los experimentos de permeación de hidrógeno permitieron establecer que los parámetros característicos (D_{app} , t_b y cantidad de hidrógeno emergente) son afectados por la microestructura del acero SAF 2507. Un aumento en la temperatura de recocido trae como consecuencia un aumento

en el coeficiente de difusión aparente del hidrógeno y en la cantidad de hidrógeno que emerge del material, así como una disminución en el tiempo necesario para que el primer átomo de hidrógeno atraviese el espesor de la membrana. A partir de modelos teóricos se ajustó el coeficiente de difusión experimental y se encontró que solo es posible dicho ajuste cuando se consideran altas energías de interacción hidrógeno-trampa. De igual manera se determinó que la interface α/γ constituye el principal sitio de atrapamiento para el hidrógeno y que está caracterizado por una energía de interacción trampa-hidrógeno de $-0,9$ eV o -85 kJ mol⁻¹. Es decir, a pesar de la alta energía y en función de su semi-coherencia, la interface α/γ se comporta como una trampa reversible y es determinante en el proceso difusivo del hidrógeno en el acero inoxidable súper dúplex SAF 2507. En el acero recocido a alta temperatura (TT1300) se encontró que adicional a la interface α/γ , la ferrita podría tener un rol de atrapamiento del hidrógeno y que el factor de tortuosidad para la difusión del hidrógeno, en este caso, estaría asociado no solamente al efecto de la presencia de austenita sino también a la presencia de la fase ferrítica.

7.2. Fragilización por hidrógeno

Durante este estudio se determinó que el acero súper dúplex SAF 2507 tratado térmicamente a 1300°C presenta una estructura constituida por 26% de austenita con un espaciamiento inter-austenítico de 48 μm aproximadamente. El material en este estado metalúrgico presentó el mayor coeficiente de difusión aparente ($6,10\text{E}-14$ m² s⁻¹) y el menor tiempo tangente (36 horas). Se ha establecido que islas finas y dispersas de austenita constituyen un camino más tortuoso para la difusión favoreciendo el atrapamiento de hidrógeno [10], de igual manera se espera un incremento en la difusión en función del aumento del espaciamiento inter-austenítico. Es evidente que en este estado metalúrgico la difusión del hidrógeno está favorecida no solo por la alta fracción volumétrica de ferrita sino también por las características particulares de la microestructura (morfología y espaciamiento de las islas de austenita). Sin embargo a pesar de estas características, fue observada una reducción en la tenacidad a la fractura del material hidrogenado evidenciado por una disminución del 77% en el valor del CTOD en relación al material que fue ensayado sin carga previa de hidrógeno. Adicionalmente, a partir del análisis

de la morfología de la superficie de fractura se estableció que las muestras cargadas con hidrógeno presentaron una fractura frágil caracterizada por clivaje mientras que en el material no hidrogenado la morfología de la fractura presentó los hoyuelos característicos de la fractura dúctil. Es decir, los resultados obtenidos evidencian una clara fragilización en el material estudiado cuando éste es sometido a una carga de hidrógeno, pues se ha determinado que la fractura de los DSS es completamente dúctil en ausencia de dicho elemento, lo que fue corroborado por la forma suave y continua de la curva obtenida durante en el ensayo de CTOD realizado en las muestras no hidrogenadas [12, 136].

Teniendo en cuenta que en la punta de la entalla de la muestra del ensayo de CTOD se genera una alta concentración de esfuerzos y que el material SAF 2507 tratado térmicamente a alta temperatura presenta una elevada fracción volumétrica de ferrita, es de esperarse que en presencia de hidrógeno el material se fragilice, puesto que se ha establecido que el agrietamiento de los DSS sometidos a altos niveles de hidrógeno se produce preferencialmente en áreas con alta concentración de esfuerzos y elevadas fracciones volumétricas de ferrita [5]. De igual manera, en estudios realizados en soldaduras de Zeron 100[®], se ha determinado que a medida que la fracción volumétrica de ferrita aumenta el nivel crítico de hidrógeno para causar agrietamiento se reduce [98].

Prasad et al. [122] encontraron una disminución del 11% en el valor del CTOD en un acero SAF 2205 después de someterlo a una carga catódica de hidrógeno durante 8 días. Estos autores encontraron una morfología mixta en la superficie de fractura; en la fase austenítica la fractura está caracterizada por la coalescencia de micro hoyuelos, característica típica de la fractura dúctil; en cuanto la fase ferrítica presenta un comportamiento frágil determinado por una fractura por clivaje o casi clivaje. Oltra et al. determinaron experimentalmente que la propagación de la fisura causada por hidrógeno en DSS está caracterizada por clivaje en el plano {001} en la ferrita con un cambio de dirección y microfisuración en zig-zag a lo largo de la dirección <111> cuando entra en la fase austenítica [158]. En el presente estudio no se evidenciaron cambios en la superficie de fractura en relación a las fases presentes. La superficie de fractura tanto en la ferrita como en la austenita se caracteriza por

planos de clivaje relacionados con la fractura frágil. Esta observación es de suma importancia puesto que pone de manifiesto que el hidrógeno no solamente difunde en la ferrita sino que también puede causar la fragilización de la fase austenítica y está en concordancia con lo encontrado por Olden et al., quienes reportan la fragilización de la fase austenítica en un acero DSS con 25%Cr sometido a un potencial de protección catódica de -1050 mV vs SCE en una solución de agua de mar sintética recirculada a 4°C, puesta en evidencia por la presencia de clivaje en la superficie de fractura de dicha fase [12]. Glowacka et al. estudiaron la evolución de la microestructura de un DSS en presencia de hidrógeno y encontraron que en la fase austenítica el hidrógeno causa un incremento en la densidad de dislocaciones y en las fallas de apilamiento [159]. Las observaciones de Glowacka et al. podrían explicar la fragilización de la austenita puesto que la energía de interacción entre el hidrógeno y una dislocación (0,25 eV) es mayor que la energía de interacción entre el hidrógeno y un sitio normal de la red (0,08 eV), es decir, las dislocaciones tienen una mayor capacidad de atrapamiento del hidrógeno que los sitios normales de la red [75]. Adicionalmente, un incremento en los defectos microestructurales (fallas de apilamiento y dislocaciones) genera un aumento en el nivel de tensiones internas de la red y está bien establecido que el hidrógeno difundirá hacia las regiones de mayor estado de tensiones, debido a un aumento de la solubilidad en dichas zonas [67]. Así pues, la fragilización de la fase austenita podría ser el resultado del incremento tanto de la concentración de hidrógeno como de las tensiones generadas por el aumento de los defectos en dicha fase, predominantemente de la densidad de dislocaciones. Todo indica que el tiempo de carga de hidrógeno es determinante en el mecanismo de fractura de la fase austenítica. En el trabajo de Prasad, donde la austenita presenta fractura dúctil, el material fue sometido a carga de hidrógeno durante 8 días [122]; en cuanto en el desarrollo del presente trabajo el tiempo de hidrogenación fue de aproximadamente dos meses dando como resultado la fractura por clivaje de la fase austenítica. La fragilización de la austenita observada en el presente trabajo, muestra que bajo ciertas condiciones de carga de hidrógeno, la fase austenítica no puede continuar bloqueando la propagación de las grietas y que no se requieren

grandes esfuerzos para que se genere la nucleación y propagación de fisuras en esta fase, en contraposición a lo tradicionalmente observado en los DSS [5].

Prasad et al. reportaron que el crecimiento de la grieta ocurre preferencialmente a lo largo de la interface α/γ [122], esto podría explicarse a partir de los cálculos realizados en este trabajo usando el modelo de Turnbull, los cuales permitieron establecer que el factor de atrapamiento de hidrógeno relacionado con la interface α/γ es mucho mayor que el factor de atrapamiento relacionado con las fases ferrita y austenita. Así pues, puede inferirse que la interface α/γ actúa como sitio de atrapamiento preferencial del hidrógeno, generando consecuentemente un aumento en el nivel de tensiones alrededor de la interface, lo cual crea un ambiente propicio para la propagación de la fisura. Los resultados obtenidos en este trabajo no son suficientes para determinar el tipo de mecanismo de fractura asociado a la fragilización observada cuando el material fue sometido a hidrógeno. Sin embargo, los resultados obtenidos han demostrado que cuando se incrementa la concentración de hidrógeno en la punta de la grieta se favorece la propagación de la misma, disminuyendo consecuentemente la tenacidad a la fractura del material. Es probable, que tal como lo proponen Olden et al. [123], la respuesta de la punta de una grieta a la acción de esfuerzos o tensiones en presencia de hidrógeno esté dada por una competición entre la decohesión atómica de la red (HEDE) y la emisión de dislocaciones (HELP). En cualquier caso dicha respuesta estará dada por un nivel de tensiones (local) inferior al que precisaría en ausencia de hidrógeno.

CONCLUSIONES

- La microestructura tiene una influencia directa sobre el proceso difusivo del hidrógeno en el acero súper dúplex SAF 2507. La disminución de la fracción volumétrica de la fase austenítica tiene como resultado un aumento en el coeficiente de difusión aparente. De igual manera, se ha establecido que el hidrógeno difunde más fácilmente cuando el flujo se produce paralelamente a la orientación de las islas de austenita. La morfología de las islas de austenita también afecta el proceso difusivo.
- El ajuste de los resultados experimentales a partir de modelos teóricos permitió establecer que la interface ferrita-austenita se constituye como sitio preferencial para el atrapamiento de hidrógeno con una alta energía de interacción hidrógeno-trampa de aproximadamente -85 kJ mol^{-1} . La semi-coherencia de la interface ferrita-austenita podría explicar que, a pesar de la alta energía encontrada, la interface se comporte como una trampa reversible.
- El tratamiento térmico de recocido tiene como consecuencia una disminución en la densidad de trampas asociadas a la interface como pudo establecerse a partir de los cálculos teóricos, esto explica el aumento del coeficiente de difusión aparente en el material tratado térmicamente a alta temperatura.
- El cálculo de los parámetros de atrapamiento asociados a la interface ferrita/ austenita usando modelos teóricos modificados incluyendo el uso de un factor de forma y el diámetro de Feret permitió una mejor aproximación a la interacción real entre el hidrógeno que permea y la microestructura del material; posibilitando un mejor ajuste entre las medidas experimentales y los modelos teóricos de difusión de hidrógeno en membranas metálicas. El uso del factor de forma para la determinación del área de la interface ferrita-austenita se hace indispensable en los estados metalúrgicos donde la morfología de la austenita no pueda considerarse cilíndrica.

- La tenacidad a la fractura del material tratado térmicamente a 1300°C se redujo drásticamente cuando el material fue sometido a una carga de hidrógeno.
- El mecanismo de fractura del material fue modificado por la presencia de hidrógeno. En el material ensayado sin carga previa de hidrógeno se observó una fractura completamente dúctil. Por otro lado, el material que fue sometido a carga de hidrógeno presentó una fractura frágil caracterizada por planos de clivaje.
- El tiempo de hidrogenación parece ser un factor determinante en el mecanismo de fractura de la fase austenita. En este estudio dicha fase presentó una fractura frágil después de largos periodos de hidrogenación.

RECOMENDACIONES PARA TRABAJOS FUTUROS

- Para concluir el estudio de la relación entre la microestructura y la susceptibilidad del acero inoxidable súper dúplex SAF 2507 a la fragilización por hidrógeno, se hace indispensable estudiar los estados metalúrgicos CRT, CRL y TT1050 a partir de ensayos de CTOD con y sin carga previa de hidrógeno.
- En el desarrollo de este trabajo se evidenció la fragilización de la fase austenita después de un largo periodo de hidrogenación. Es interesante encontrar el tiempo de carga de hidrógeno necesario para que se produzca la transición de fractura dúctil para frágil en dicha fase, para ello pueden realizarse ensayos de CTOD con diversos tiempos de hidrogenación y estudiar la superficie de fractura de las fases para un estado metalúrgico determinado.

REFERENCIAS

1. Alsarraf, J., *Hydrogen Embrittlement Susceptibility of Super Duplex Stainless Steels*, in *School of Applied Sciences*. 2010, Cranfield University: Cranfield, Bedford. p. 250.
2. Nilsson, J.O., *Super duplex stainless steels*. *Materials Science and Technology*, 1992. 8(8): p. 685-700.
3. Gunn, R.N., *Duplex stainless steel: Microstructure, properties and applications*, ed. R.N. Gunn. 1997, Cambridge, England.
4. Villalobos, D., A. Albitar, and C. Maldonado *Microstructural changes in SAF 2507 superduplex stainless steel produced by thermal cycle*. *Matéria (Rio J.) Online*, 2009. 14, 1061-1069.
5. Comer, A.J., *Corrosion fatigue of a superduplex stainless steel weldment*, in *School of Mechanical and Manufacturing Engineering*. 2003, Dublin City University: Dublin. p. 326.
6. Hutchings, R.B., A. Turnbull, and A.T. May, *Measurement of hydrogen transport in a duplex stainless steel*. *Scripta Metallurgica et Materialia*, 1991. 25(12): p. 2657-2662.
7. Zakroczymski, T. and E. Owczarek, *Electrochemical investigation of hydrogen absorption in a duplex stainless steel*. *Acta Materialia*, 2002. 50(10): p. 2701-2713.
8. Owczarek, E. and T. Zakroczymski, *Hydrogen transport in a duplex stainless steel*. *Acta Materialia*, 2000. 48(12): p. 3059-3070.
9. Turnbull, A. and R.B. Hutchings, *Analysis of hydrogen atom transport in a two-phase alloy*. *Materials Science and Engineering: A*, 1994. 177(1-2): p. 161-171.
10. Turnbull, A., E. Lembach-Beylegaard, and R. Hutchings, *Hydrogen transport in SAF 2205 and SAF 2507 duplex stainless steel*. *Hydrogen Transport and Cracking in Metals*. The Institute of Materials, Cambridge, UK, 1995: p. 268-279.
11. Zheng, W. and D. Hardie, *The effect of hydrogen on the fracture of a commercial duplex stainless steel*. *Corrosion Science*, 1991. 32(1): p. 23-36.
12. Olden, V., et al., *Influence of hydrogen from cathodic protection on the fracture susceptibility of 25%Cr duplex stainless steel – Constant load SENT testing and FE-modelling using hydrogen influenced cohesive zone elements*. *Engineering Fracture Mechanics*, 2009. 76(7): p. 827-844.
13. Bhadeshia, H.K.D.H. and S.R. Honeycombe, *12 - Stainless Steel*, in *Steels (Third Edition)*. 2006, Butterworth-Heinemann: Oxford. p. 259-286.
14. Sedriks, A.J. and E. Society, *Corrosion of stainless steels*. 1979: Wiley.
15. Roberge, P., *Handbook of Corrosion Engineering*. 1999: McGraw-hill.
16. Olsson, C.O.A. and D. Landolt, *Passive films on stainless steels - chemistry, structure and growth*. *Electrochimica Acta*, 2003. 48(9): p. 1093-1104.
17. Charles, J. in *Proceedings 3th Duplex Stainless Steel*. 1991. Beaune: Les Éditions de Physique.
18. Martins, M., *Caracterização microestrutural - mecânica e resistência à corrosão do aço inoxidável super duplex ASTM A890/A890M grau 6A*, in *Area de Interunidades em Ciências e Engenharia de Materiais*. 2006, Universidade de São Paulo: São Carlos. p. 260.
19. Moll, M.A., *Outlook for the Stainless Steel World Market, In the Eye of the Storm*, in *Feinox 2008 Conference*. 2008: São Paulo, Brazil.
20. Leal, P., *Análise crítica da técnica de reativação eletroquímica portenciocinética em duplo loop (DL-EPR) aplicada a aços inoxidáveis duplex: limitações e potencialidades*, in *Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE*. 2013, Universidade Federal do Rio de Janeiro: Rio de Janeiro. p. 94.

21. Hornbogen, E., *Overview no. 37: On the microstructure of alloys*. Acta Metallurgica, 1984. 32(5): p. 615-627.
22. *Duplex stainless steel: Microstructure, properties and applications*, ed. R.N. Gunn. 1997, Cambridge, England.
23. Charles, J. *Duplex Stainless Steels, A review after DSS'07 held in GRADO*.
24. Batista, S.R.F. and S.E. Kuri, *Aspects of selective and pitting corrosion in cast duplex stainless steels*. Anti-Corrosion Methods and Materials, 2004. 51(3): p. 205-208.
25. Nilsson, J.O., et al., *Mechanical properties, microstructural stability and kinetics of σ -phase formation in 29Cr-6Ni-2Mo-0.38N superduplex stainless steel*. Metallurgical and Materials Transactions A, 2000. 31(1): p. 35-45.
26. Colombier, L.H.J.M.H., *Aciers inoxydables, aciers réfractaires*. 1955, Paris: Dunod.
27. Edeleanu, C., *Transgranular stress corrosion in chromium nickel stainless steels*. Journal of the Iron and Steel Institute, 1953. 173(2): p. 140-146.
28. Bain, E.C. and W.E. Griffiths, *Iron and Steel - An Introduction to the Iron-chromium-nickel Alloys (with Discussion)*. Transactions AIME 1927. 75: p. 166-213.
29. Rossitti, S.M., *Efeito do Nióbio na Microestrutura e nas Propriedades Mecânicas do Aço Inoxidável Superduplex Fundido SEW 410 W.Nr. 1.4517*, in *Departamento de Ciência e Engenharia de Materiais*. 2000, Universidade de São Paulo: São Carlos. p. 150.
30. Peckner, D. and I.M. Bernstein, *Handbook of Stainless Steels*. 1977: McGraw-Hill.
31. Schaeffler, A.L., *Constitution diagram for stainless steel weld metal*. Metal Progress 1949. 56: p. 680-680B.
32. DeLong, W.T., *Ferrite in austenitic stainless steel weld metal*. Welding Journal 1974. 53: p. 273-s to 286-s.
33. Hashimoto, K., K. Asami, and K. Teramoto, *An X-ray photo-electron spectroscopic study on the role of molybdenum in increasing the corrosion resistance of ferritic stainless steels in HC1*. Corrosion Science, 1979. 19(1): p. 3-14.
34. Gadirova, E., *Comparison of corrosion resistance between 316 and different duplex stainless steel grades.*, in *Faculty of Mathematics and Natural Science 2011*, University of Stavanger: Stavanger - Noruega.
35. Fontes, T.F., *Efeito da fase alfa linha nas propriedades mecânicas e de resistência à corrosão do aço inoxidável duplex UR 52N+*, in *Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares*. 2009, Universidade de São Paulo: São Paulo.
36. Varol, I., J.C. Lippold, and W.A. Baeslack III, *Welding of Duplex Stainless Steels*. Key Engineering Materials, 1992. 69 & 70: p. 217-252.
37. Ogawa, T.A.K., *Effect of Composition Profiles on Metallurgy and Corrosion Behavior of Duplex Stainless Steel Weld Metals*. Welding Journal, 1998. 68(5): p. 181s-191s.
38. Miura, M., et al., *The Effects of Nickel and Nitrogen on the Microstructure and Corrosion Resistance of Duplex Stainless Steel Weldments*. Welding International, 1990. 4 (3): p. 200-206.
39. LOPES, J.T.d.B., *Influência da presença de fases frágeis e da temperatura nas propriedades de propagação de trinca por fadiga do aço inoxidável duplex UNS S31803.*, in *Faculdade de Engenharia Mecânica*. 2006, Universidade Estadual de Campinas: Campinas - São Paulo.
40. Nilsson, J.O., et al., *Structural Stability of Super Duplex Stainless Weld Metals and Its Dependence on Tungsten and Copper*. Metallurgical and Materials Transactions A,, 1996. 27A(8): p. 2196-2208.

41. Ogawa, K., et al., *Effects of Tungsten on Pitting Corrosion Resistance and Impact Toughness in the HAZ of Duplex Stainless Steel – Study of Weldability of High – Tungsten Duplex Stainless Steel (1st Report)*. Welding International, 1996. 10(6): p. 466-472.
42. Josefsson, B., J.-O. Nilsson, and A. Wilson, *Phase transformations in duplex steels and the relation between continuous cooling and isothermal heat treatment*. Duplex Stainless Steels'91., 1991. 1: p. 67-78.
43. Solomon, H. and T.M. Devine, *Influence of microstructure on the mechanical properties and localized corrosion of a duplex stainless steel*. STP, 1979. 672: p. 430-461.
44. Solomon, H.D., T.M. Devine, and A.S.f. Metals, *Duplex Stainless Steels: A Tale of Two Phases*. 1982: American Society for Metals.
45. Lippold, J.C. and D.J. Kotecki, *Welding metallurgy and weldability of stainless steels*. Welding Metallurgy and Weldability of Stainless Steels, by John C. Lippold, Damian J. Kotecki, pp. 376. ISBN 0-471-47379-0. Wiley-VCH, March 2005., 2005. 1.
46. Maehara, Y., Y. Ohmori, and T. Kunitake, *Effects of alloying elements on σ phase precipitation in δ - γ duplex phase stainless steels*. Metal Science, 1983. 17(11): p. 541-548.
47. Strutt, A.J., et al. *Duplex Stainless Steel*. 1986.
48. Chance, J., et al. *Duplex Stainless Steel*. 1982. St Louis.
49. Roscoe, C.V., K.J. Gradwell, and G.W. Lorimer. *Stainless Steel*. 1984. Goteborg.
50. Southwick, P.D. and R.W.K. Honeycombe, *Decomposition of ferrite to austenite in 26%Cr-5%Ni stainless steel*. Metal Science, 1980. 14(7): p. 253-261.
51. Nilsson, J.O., P. Jonsson, and A. Wilson. *Duplex Stainless Steel*. 1994. Glasgow.
52. Thorvaldsson, T., et al. *Stainless Steel*. 1985.
53. Redjaïmia, A., G. Metauer, and M. Gantois. *Duplex Stainless Steel*. 1991. Beaune.
54. Rideout, S., et al., *Intermediate phases in ternary alloy systems of transition elements*. Trans. AIME, 1951. 191: p. 872-876.
55. Nilsson, J.O. and P. Liu, *Aging at 400-600°C of submerged arc welds of 22Cr-3Mo-8Ni duplex stainless steel and its effect on toughness and microstructure*. Mat. Sci. Tech. , 1991. 7: p. 853-862.
56. Rouault, M., P. Herpin, and M. Fruchart, *Etude cristallographique des carbures Cr₇C₃ et Mn₇C₃*. Annales de Chimie, 1970. 5: p. 461-470.
57. Banas, J. and A. Mazurkiewicz, *The effect of copper on passivity and corrosion behaviour of ferritic and ferritic-austenitic stainless steels*. Materials Science and Engineering: A, 2000. 277(1-2): p. 183-191.
58. Soyly, B. and R.W.K. Honeycombe, *Microstructural refinement of duplex stainless steels*. Materials Science and Technology, 1991. 7(2): p. 137-146.
59. Charles, J. in *Proc. conf. Duplex Stainless Steels '94*. 1994. Glasgow: TWI.
60. Floreen, S. and H.W. Hayden, *The Influence of Austenite and Ferrite on the Mechanical Properties of Two Phase Stainless Steels Having Microduplex Structures*. Trans. Quart. ASM, 1968. 61: p. 489-499.
61. Hayden, H.W. and S. Floreen, *The Deformation and Fracture of Stainless Steels Having Microduplex Structures*. Trans. Quart. ASM, 1968. 61: p. 474-488.
62. Charles, J. *The duplex stainless steels: materials to meet your needs*. in *Proceedings 3th Duplex Stainless Steel*. 1991. Beaune: Les Éditions de Physique.
63. Johansson, J., M. Odén, and X.H. Zeng, *Evolution of the residual stress state in a duplex stainless steel during loading*. Acta Materialia, 1999. 47(9): p. 2669-2684.

64. Johansson, J. and M. Odén. *Micro- and macrostress evolution in a duplex stainless steel during uniaxial loading*. in *Fifth European Conference on Residual Stresses 2000*. Delft-Noordwijkerhout, The Netherlands.
65. Nystrom, M., B. Karlsson, and J. Wasén. *The Influence of Prestraining and 475°C Annealing on the Mechanical Properties of a Duplex Stainless Steel (SAF 2205)*. in *International Conference on Stainless Steels*. 1991. Chiba, Japan.
66. Johansson, R. and J.O. Nilsson. *Determination of fracture toughness of stainless steel - An evaluation of different JIC testing procedures*. in *Stainless Steel, 84*. 1984. London, England.
67. Interrante, C.G., *Basic aspects of the problems of hydrogen in steels; Current solutions to hydrogen problems in steels*. 1982.
68. Robertson, W.M. and A.W. Thompson, *Permeation measurements of hydrogen trapping in 1045 steel*. Metallurgical Transactions A, 1980. 11 A: p. 553-557.
69. Bruzzoni, P., *Efectos de superficie en la difusión de hidrógeno en hierro y aleaciones ferrosas*. 2003, Universidad de Buenos Aires: Buenos Aires.
70. Darken, L. and R. Smith, *Behaviour of hydrogen in steel during and after immersion in acid NACE*, 1948. 5: p. 1-16.
71. Oriani, R.A., *The diffusion and trapping of hydrogen in steel*. Acta Metallurgica, 1970. 18(1): p. 147-157.
72. Pressouyre, G.M.I., C. G., *Current Solution to Hydrogen Problems in Steels in First International Conference on Current Solution to Hydrogen Problems in Steels*. 1982: Washington DC, USA. p. 211-218.
73. Pressouyre, G.M., *A classification of hydrogen traps in steel*. Metallurgical Transactions A, 1979. 10(10): p. 1571-1573.
74. Cancio, M.J., *Efecto de la microestructura en la fisuración por hidrógeno de aceros de baja aleación*, in *Instituto Sabato*. 1999, Universidad Nacional de General San Martín: Buenos Aires, Argentina.
75. Pressouyre, G.M., *Trap theory of hydrogen embrittlement*. Acta Metallurgica, 1980. 28: p. 895-911.
76. Bruzzoni, P., *Permeación de hidrógeno en aceros*, in *Primer Congreso Nacional de Hidrógeno y Fuentes Sustentables de Energía, HYFUSEN*. 2005: Argentina. p. 1-15.
77. Devanathan, M.A. and Z. Stachurski, *The adsorption and diffusion of electrolytic hydrogen in palladium*. Proc. Roy. Soc. A., 1962. 270: p. 90.
78. Pérez Ceballos, A.M., *Influencia de la microestructura sobre la difusión del hidrógeno en un acero alto carbono*. 2006, Instituto de Tecnología Sabato, Universidad Nacional de San Martín, CNEA: Buenos Aires. p. 115.
79. Boes, N. and H. Züchner, *Electrochemical methods for studying diffusion, permeation and solubility of hydrogen in metals*. Journal of less common metals, 1976. 49: p. 223-240.
80. McNabb, A. and P.K. Foster, *A new analysis of the diffusion of hydrogen in iron and ferritic steels* Transactions of the Metallurgical Society of AIME 1963. 227: p. 618-627.
81. Augl, J.M. and A.E. Berger, *The effect of moisture on carbon fiber reinforced epoxy composites I: Diffusion*. 1976, Naval Surface Weapons Center: USA. p. 77.
82. Moody, N.R., et al., *Deuterium concentration profiles in Fe-Ni-Co alloys electrochemically charged at room temperature*. Acta Metallurgica, 1989. 37(1): p. 281-290.
83. Ovejero García, J., *Metalografía y sus aplicaciones, Notas de clase*, ed. I. Sabato. 1995, Buenos Aires.
84. Mucek, M.W. *Detection, Repair, and Mitigation of Wet H₂S Cracking: An overview of RP0296*. in *Corrosion 99, the NACE Annual Conference and Corrosion Show*. 1999

85. Timmins, P.F., *Solutions to Hydrogen Attack in Steels.*, ed. A. International. 1997.
86. Domizzi, G., G. Anteri, and J. Ovejero-Garcia, *Influence of sulphur content and inclusion distribution on the hydrogen induced blister cracking in pressure vessel and pipeline steels.* Corrosion Science, 2001. 43(2): p. 325-339.
87. Andersen, K., *HISC in Super Duplex Stainless Steels : A study of the relation between microstructure and susceptibility to hydrogen induced stress cracking*, in *Department of Materials Science and Engineering*. 2013, Norwegian University of Science and Technology: Norwegian. p. 114.
88. Elhoud, A.M., N.C. Renton, and W.F. Deans, *Hydrogen embrittlement of super duplex stainless steel in acid solution.* International Journal of Hydrogen Energy, 2010. 35(12): p. 6455-6464.
89. Chou, S.-L. and W.-T. Tsai, *Hydrogen embrittlement of duplex stainless steel in concentrated sodium chloride solution.* Materials Chemistry and Physics, 1999. 60(2): p. 137-142.
90. Kivisakk, U.H. and M. Holmquist, *Influence of cathodic protection on hydrogen embrittlement on annealed and cold worked duplex stainless steels*, in *Proc. Corrosion NACE*. 2001: Houston, USA. p. Paper 01019.
91. Luu, W.C., P.W. Liu, and J.K. Wu, *Hydrogen transport and degradation of a commercial duplex stainless steel.* Corrosion Science, 2002. 44(8): p. 1783-1791.
92. Zakroczymski, T., A. Glowacka, and W. Swiatnicki, *Effect of hydrogen concentration on the embrittlement of a duplex stainless steel.* Corrosion Science, 2005. 47(6): p. 1403-1414.
93. Olsson, P., A.D. Bauer, and H. Eriksson. *Hydrogen embrittlement of duplex grades UNS S32750 and UNS S31803 in connection with cathodic protection in chloride solutions.* in *Duplex Stainless Steels-5th world conference.* 1997. Maastricht, Netherlands.
94. Zucchi, F., et al., *Hydrogen embrittlement of duplex stainless steel under cathodic protection in acidic artificial sea water in the presence of sulphide ions.* Corrosion Science, 2006. 48(2): p. 522-530.
95. Woolin, P. and W. Murphy, *Hydrogen embrittlement stress corrosion cracking of superduplex stainless steel*, in *Proc. Corrosion, NACE*. 2001 Houston, USA. p. Paper 01018.
96. Byrne, G., R. Francis, and G. Warburton. *Variation in mechanical properties and corrosion resistance of different alloys within the generic designation UNS S32760.* in *Proc. Duplex America*. 2000. Houston, USA.
97. Wessman, S.M. and R.F.A. Pettersson. *Hydrogen cracking of cathodically polarised duplex stainless steels and weld metals.* in *Proc. Duplex Stainless Steels 2000*. Venice, Italy
98. Fang, P.J., et al., *The resistance of superduplex stainless steel to hydrogen cracking*, in *Proc. Duplex Stainless Steels*. 1994: Glasgow, Scotland. p. Paper 51.
99. Francis, R., G. Byrne, and G.R. Warburton, *Effects of cathodic protection on Duplex Stainless steels in seawater.* Corrosion, NACE, 1997. 53(3): p. 234-240.
100. Wei, R., *Fracture Mechanics, Integration of Mechanics, Materials Science and Chemistry*. 2014, Cambridge, UK: CAMBRIDGE UNIVERSITY PRESS.
101. Janssen, M., J. Zuidema, and R. Wanhill, *Fracture Mechanics, Second Edition*. 2004: Taylor & Francis.
102. Perez, N., *Fracture Mechanics*. 2004: Springer.
103. Griffith, A.A., *The Phenomenon of Rupture and Flow in Solids* Phil. Trans. Royal Soc. of London, 1921. A221: p. 163–197.
104. Griffith, A.A. *The Theory of Rupture* in *Proc. 1st Int. Congress Applied Mech*. 1924.

105. Balankin, A. *Mecánica de la fractura: Pasado, presente y futuro*. in 5º Congreso Nacional de Ingeniería Electromecánica y de Sistemas. 2000. México, D.F: Instituto Politécnico Nacional.
106. Orowan, E., *Energy Criterion of Fracture*. Welding Journal 1955. 34: p. 1575 – 1605
107. Irwin, G.R., *Analysis of Stresses and Strains Near the End of a Crack Traversing a Plate* J. Applied Mechanics, ASME, 1957. 24: p. 361.
108. Irwin, G.R., *Fracture Dynamics in Fracturing of Metals*, A. publication, Editor. 1948. p. 147–166.
109. Irwin, G.R. and J.A. Kies, *Critical energy rate analysis of fracture strength of large welded structures*. The Welding Journal Research Supplement, 1954.
110. Brown, W.F.J. and J.E. Srawley, *Plane Strain Crack Toughness Testing of High Strength Metallic Materials* in ASTM Special Technical Publication 410, A.S.f.T.a.M.a.N.A.a.S. Administration, Editor. 1965.
111. Lage, M.A., *Avaliação da tenacidade à fratura de juntas soldadas no aço inoxidável superduplex UNS S32750, com diferentes aportes térmicos, na presença de hidrogênio*, in *Curso de Engenharia de Materiais da Escola Politécnica*. 2014, Universidade Federal do Rio de Janeiro Rio de Janeiro, Brasil. p. 80.
112. Wells, A.A. *Unstable Crack Propagation in Metals-Cleavage and Fast Fracture*. in *Proc. Crack Propagation Symposium*. 1961. Cranfield.
113. Wells, A.A., *Application of fracture mechanics at and beyond general yielding* B.W.R.A.R. M13, Editor. 1963.
114. Burdekin, F.M. and D.E.W. Stone, *The crack opening displacement approach to fracture mechanics in yielding materials*. J Strain Anal, 1966. 1: p. 144–153.
115. Burdekin, F.M. and M.G. Dawes. *Practical use of linear elastic and yielding fracture mechanics with particular reference to pressure vessels*. in *Proceedings of the Institute of Mechanical Engineers Conference*. 1971. London.
116. Rolfe, S.T. and J.M. Barson, *Fracture and Fatigue Control in Structures - Applications of Fracture Mechanics*. 1971, New Jersey: Prentice-Hall. 548.
117. Frodigh, J. and J. Nicholls, *Mechanical properties of Sandvik duplex stainless steels* 1994, AB Sandvik Steel.
118. Topolska, S. and J. Labanowski, *Effect of microstructure on impact toughness of duplex and superduplex stainless steels*. Journal of AMME, 2009. 36(2): p. 142-149.
119. Hilders, O. and N. Zambrano, *The effect of aging on impact toughness and fracture surface fractal dimension in SAF 2507 super duplex stainless steel*. Journal of Microscopy and Ultrastructure, 2014. 2(4): p. 236-244.
120. Dhooge, A. and E. Deleu. *Weldability and fracture behaviour of duplex and superduplex stainless steels*. . in *Proc. Duplex Stainless Steels*. 1994. Glasgow, Scotland.
121. Wiesner, C.S. *Toughness requirements for duplex and superduplex stainless steels*. in *Duplex Stainless Steels 5th World Conference*. 1997. Masstricht, Netherlands.
122. Prasad, R.C., S. Roychowdhury, and V. Kain. *Effect of hydrogen pickup on fracture behaviour of stainless steels*. in *International Conference on Fracture*. 2009. Ottawa.
123. Olden, V., C. Thaulow, and R. Johnsen, *Modelling of hydrogen diffusion and hydrogen induced cracking in supermartensitic and duplex stainless steels*. Materials & Design, 2008. 29(10): p. 1934-1948.
124. Troiano, A.R., *The role of hydrogen and other interstitials in the mechanical behavior of metals*. Trans. ASM, 1960. 52: p. 54-80.

125. Gerberich, W.W., P.G. Marsh, and J.W. Hoehn. *Hydrogen induced cracking mechanisms - are there critical experiments?* in *Proceedings of the 1994 5th International Conference on the Effect of Hydrogen on the Behavior of Materials*. 1994. Moran, WY, USA.
126. Delafosse, D. and T. Magnin, *Hydrogen induced plasticity in stress corrosion cracking of engineering systems*. *Engineering Fracture Mechanics*, 2001. 68(6): p. 693-729.
127. Birnbaum, H.K. and P. Sofronis, *Hydrogen-enhanced localized plasticity—a mechanism for hydrogen-related fracture*. *Materials Science and Engineering: A*, 1994. 176(1–2): p. 191-202.
128. Sofronis, P., Y. Liang, and N. Aravas, *Hydrogen induced shear localization of the plastic flow in metals and alloys*. *European Journal of Mechanics - A/Solids*, 2001. 20(6): p. 857-872.
129. Taha, A. and P. Sofronis, *A micromechanics approach to the study of hydrogen transport and embrittlement*. *Engineering Fracture Mechanics*, 2001. 68(6): p. 803-837.
130. Liang, Y., P. Sofronis, and N. Aravas, *On the effect of hydrogen on plastic instabilities in metals*. *Acta Materialia*, 2003. 51(9): p. 2717-2730.
131. Popov, B.N., *Chapter 8 - Hydrogen Permeation and Hydrogen-Induced Cracking*, in *Corrosion Engineering*, B.N. Popov, Editor. 2015, Elsevier: Amsterdam. p. 327-364.
132. Institution, B.S., *BS 7448-1: Fracture mechanics toughness tests — Part 1: Method for determination of K_{Ic} , critical CTOD and critical J values of metallic materials*. 1991: U.K. p. 48.
133. ASTM, *ASTM E1820 -13: Standard Test Method for Measurement of Fracture Toughness*. 2013. p. 46.
134. Castrodeza, E.M., *Avaliação experimental do CTOD. Resumo da norma BS 7448 Parte 1 (1991)* PEMM, Editor. 2012, COPPE - Universidade Federal do Rio de Janeiro: Rio de Janeiro, Brasil. p. 51.
135. Pilhagen, J., *The fracture mechanisms in duplex stainless steels at sub-zero temperatures*, in *Department of Materials Science and Engineering*. 2013, KTH Royal Institute of Technology Stockholm, Sweden.
136. Zhu, X.-K. and J.A. Joyce, *Review of fracture toughness (G, K, J, CTOD, CTOA) testing and standardization*. *Engineering Fracture Mechanics*, 2012. 85(0): p. 1-46.
137. Lee, K.Y., J.-Y. Lee, and D.R. Kim, *A study of hydrogen-trapping phenomena in AISI 5160 spring steel*. *Materials Science and Engineering*, 1984. 67(2): p. 213-220.
138. Evans, G.M. and E.C. Rollason, *Influence of micro-voids on the apparent diffusion of hydrogen*. *J. Iron Steel Inst*, 1969. 207(12): p. 1591–1598.
139. Hagi, H., *Effect of Substitutional Alloying Elements (Al, Si, V, Cr, Mn, Co, Ni, Mo) on the Diffusion Coefficient of Hydrogen in α -Iron*. *Mater. Trans., JIM*, 1992. 33: p. 472 - 479.
140. Pressouyre, G.M. and I.M. Bernstein, *A quantitative analysis of hydrogen trapping*. *Metallurgical Transactions A*, 1978(11): p. 1571-1580.
141. Bouhattate, J., E. Legrand, and X. Feaugas, *Computational analysis of geometrical factors affecting experimental data extracted from hydrogen permeation tests: I – Consequences of trapping*. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2011. 36(19): p. 12644-12652.
142. Augl, J.M. and A.E. Berger, *The effect of moisture on carbon fiber reinforced epoxy composites. I: Diffusion* 1976, Naval Surface Weapons Center: Maryland, USA.
143. Tsong-Pyng, P. and C.J. Altstetter, *Effects of deformation on hydrogen permeation in austenitic stainless steels*. *Acta Metallurgica*, 1986. 34(9): p. 1771-1781.

144. Kiuchi, K. and R.B. McLellan, *The solubility and diffusivity of hydrogen in well-annealed and deformed iron*. Acta Metallurgica, 1983. 31(7): p. 961-984.
145. Olson, E., *Particle shape factors and their use in static image analysis - Part I - Theory* Journal of GxP Compliance, 2011. 15(3): p. 85-96.
146. Gesnouin, C., et al., *Effect of post-weld heat treatment on the microstructure and hydrogen permeation of 13CrNiMo steels*. Corrosion Science, 2004. 46(7): p. 1633-1647.
147. Krom, A.M. and A. Bakker, *Hydrogen trapping models in steel*. Metallurgical and Materials Transactions B, 2000. 31(6): p. 1475-1482.
148. Frappart, S., et al., *Study of the hydrogen diffusion and segregation into Fe–C–Mo martensitic HSLA steel using electrochemical permeation test*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2010. 71(10): p. 1467-1479.
149. dos Santos, D.S., S. Miraglia, and D. Fruchart, *Effects of cathodic charging on hydrogen permeation in a Pd80Rh20 alloy*. Journal of Alloys and Compounds, 2004. 383(1–2): p. 213-218.
150. Yan, M. and Y. Weng, *Study on hydrogen absorption of pipeline steel under cathodic charging*. Corrosion Science, 2006. 48(2): p. 432-444.
151. Perng, T.P. and C.J. Altstetter, *Effects of deformation on hydrogen permeation in austenitic stainless steels*. Acta Metallurgica, 1986. 34(9): p. 1771-1781.
152. Yu, C.L. and T.P. Perng, *Surface effects on electrochemical hydrogen diffusion in stainless steels*. Acta Metallurgica et Materialia, 1991. 39(6): p. 1091-1099.
153. Asaoka, T., *These Docteur-Ingenieur*. 1976, University of Paris-Sud.
154. Pressouyre, G.M. and I.M. Bernstein, *An electrical analog model of hydrogen trapping in iron alloys*. Corrosion Science, 1978. 18(9): p. 819-833.
155. Aucouturier, M., G. Lapasset, and T. Asaoka, *Direct observation of hydrogen entrapment*. Metallography, 1978. 11(1): p. 5-21.
156. Garber, R., I.M. Bernstein, and A.W. Thompson, *Effect of hydrogen on ductile fracture of spheroidized steel*. Scripta Metallurgica, 1976. 10(4): p. 341-345.
157. Jiao, H., M. Aindow, and R.C. Pond, *Precipitate orientation relationships and interfacial structures in duplex stainless steel Zeron-100*. Philosophical Magazine, 2003. 83(16): p. 1867-1887.
158. Oltra, R. and C. Bouillot, *Experimental investigation of the role of hydrogen in stress corrosion cracking of duplex stainless steels*. Hydrogen Transport and Cracking in Metals, 1994: p. 17-26.
159. Glowacka, A. and W.A. Świątnicki, *Effect of hydrogen charging on the microstructure evolution of duplex stainless steel*. Materials Chemistry and Physics, 2003. 81(2–3): p. 496-499.