



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

DIFUSIÓN DE HIDRÓGENO EN
ACERO FERRÍTICO AISI 1018

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

INGENIERO QUÍMICO METALÚRGICO

P R E S E N T A:

LUIS MERCED BARRIENTOS



MÉXICO, D.F. ABRIL 2004

EXAMENES PROFESIONALES
FACULTAD DE QUÍMICA





Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

Presidente JOSÉ BERNARDO HERNÁNDEZ MORALES
Vocal VICTOR JORGE CORTES SUAREZ
Secretario JUAN GENESCA LLONGUERAS
1er. Suplente GERARDO ARAMBURO PÉREZ
2do. Suplente MARCO ANTONIO TALAVERA ROSALES

Sitio donde se desarrolló el tema:

FACULTAD DE QUÍMICA, UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO –
UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA, UNIDAD AZCAPOTZALCO

ASESOR DEL TEMA M EN C. VICTOR JORGE CORTES SUAREZ



SUPERVISOR TÉCNICO

M EN C. GUILLERMINA GONZÁLEZ MANCERA



SUSTENTANTE

LUIS MERCED BARRIENTOS



AGRADECIMIENTOS

A mi Padre, Carlos Merced Santana:

Gracias por tener una manera, un estilo muy peculiar para hacerme valorar lo que tengo, por ser el motivador y el pilar de muchas de las cosas que pienso y que siento. Tu visión de la vida me ha hecho aprender que el infinito esta dentro de nosotros y emana hasta el cielo; me enseñaste a sentir y a controlar, a llegar más lejos. Este es el tiempo, esta es la vida, una forma de verla, tu manera de verla, y por esto gracias, muchas gracias Papá.

A mi Madre, Olga Barrientos Gutiérrez:

Tú fuiste la primera en hablarme de los caminos, del camino de un guerrero, y es que tú eres una guerrera pues lo llevas en la sangre. No separas la convicción de la ternura, la comprensión de las palabras fuertes, el amor del temperamento, supiste conjuntar todo y me lo mostraste para que yo llegara hasta aquí. Me diste la libertad y me enseñaste a aprender a escuchar, me diste consejos sin imponerme nada, yo elegía lo que hacía. Me brindaste tu tiempo y tu paciencia, y ahora el tiempo está de nuestro lado y la Fe descansa en Dios. Eso es lo que tú me has mostrado, gracias Mamá, gracias por estar aquí, gracias por dejarme Ser.

A mi Hermano Alejandro Merced Barrientos:

"Inteligencia, humildad y fortaleza" son palabras que se quedan cortas al tratar de describirte, tal vez no lo sepas, pero el camino que elegiste es el de un guerrero. Gracias por tu constancia, paciencia y tu Fe, no existe nada que pueda hacerte claudicar. Se que cualquier palabra que diga o escriba no bastan, no alcanzan para hacerte ver el enorme e inconmensurable agradecimiento que siento contigo, así que dejemos que los hechos hablen por mi y que las acciones que se han sembrado, lleguen más allá de lo que alguna vez pensamos, anhelamos y soñamos. Gracias por ser mi hermano.

A mi Hermano Carlos Merced Barrientos:

Ya te habrás dado cuenta que mi espíritu está lleno de valecitos, dentro de los cuales están los tuyos, y también sabes que cada uno de ellos debe ser saldado. Tengo presentes todos y cada uno de los momentos de apoyo que me has brindado, de dudas que despejaste. Gracias por enseñarme lo que no me gusta hacer y también gracias por tus acciones. Todas y cada una de ellas me han ayudado a hacer conciencia, hemos hecho conciencia los dos, para bien y para mal, para encontrarnos y para ayudarnos. Gracias hermano.

A mi Hermana Diana Merced Barrientos:

El sinónimo de un apoyo incondicional lleva tu nombre. Los dos hemos visto sombras y luces por las cuales hemos discutido, sin darnos cuenta que al final las dos se asemejan tanto. Saber que me haces ver todas las fallas que tengo, y gracias a eso me has hecho encontrarme. Algo que debes saber y que yo tengo presente es que sin ti no hubiera alcanzado esta inmensidad. Gracias Diana, tampoco estas líneas me alcanzan, pero no olvidaré nada de lo que has hecho por mí.

"Se que algún día en esta cadena me tocará a mi jalar de ella, y estoy seguro todos saldremos juntos, por que somos un equipo, por que Dios está aquí, por el intento de ser uno"

A mi amigo Oscar Santander Hernández y a su Familia:

Gracias por su ayuda y por abrirme las puertas de su entorno, en donde me he sentido aceptado, en amistad y en hermandad, y en donde la espera de la reciprocidad está más cerca de lo que creemos.

Al M. en C. Victor Jorge Cortes Suárez:

Por ayudarme en la realización de este trabajo, por sus consejos y por la manera en que se llevó a cabo esta Tesis, que fue de crucial importancia para mí.

Al Dr. Bernardo Hernández Morales.

Por su valiosa cooperación y aportación en la realización y culminación del presente trabajo.

Gracias a todos mis amigos y familiares que me ayudaron directa o indirectamente: Hortensia, Felipe, Reynaldo, Jaime y sus respectivas familias; gracias a Oscar, Benjamín, Pablo, Gerardo, Sócrates, Abelardo, Oscar R., Marco, Vinicio, Guille, Chayito, Edgar, Rudo, Miguel, Adriana, Adriana M., Alejandra, Carmen, Liliana, Macla, Agustín, Villegas, Servín, Obregón, Prof. Domingo Bello, Toño, Carlos S., Ismael, Roberto M., Sonia, Teresa, Rosario, Laura, Héctor, Paola, Adrián, Alejandra, Edith. Se que faltaron nombres, pero a todos los que me faltaron, Muchísimas Gracias.

Al Dr. Francisco Esparza Herrada, gracias por ser el amigo, el motivador y el orientador. Por ser el punto de quiebra.

A la NATURALEZA:

Te muestras ante mí como la transición de los mundos, de los seres y de las cosas. Y yo, como ser humano aspirante de este hermoso conocimiento, entiendo que tu misma me das los argumentos para calmar a las fuerzas que de Tu conciencia emanas, para sosegar las embestidas hacia mi frágil corazón, y que sin embargo, hoy que me doy cuenta, son necesarias para tratar de comprender todos y cada uno de tus mensajes.

Algunos te nombran "azar", otros te llaman "la vida", yo te llamo así, "Naturaleza"; y te lo escribo a Ti, desde lo más profundo de mi sentir, solo para decirte que no hay peldaño que no valga la pena para que evolucione hasta donde el amor se encuentre, y que a pesar de no asimilar todo lo que me dices, seguiré en la búsqueda de este maravilloso entendimiento, sin dejar de suspirar, sin dejar de escribir, sin abandonar los sueños en cavilaciones, y así será, por tus enseñanzas, así será.

Sabes que no creo en Tí, por que te siento, por que no tengo duda, por que todas las veces que me abandoné y a pesar de mi mismo, estuviste ahí. No te pedí que me quitaras mi dolor ni mi angustia, tampoco te pedí que despejaras mi enojo ni mi tristeza, menos pedí que desapareciera mi alegría ni mi felicidad; te di las gracias por que me dejaste vivirlo, me dejaste sentirlo hasta las entrañas, te pedí que me acompañaras y te sentí en el aire, te sentí en las lagrimas, te sentí en mi corazón. Se que estás aquí y por eso no creo en Tí, por que estoy seguro, por que el intento es la conciencia de que a cada segundo, a cada instante, estás Tú aquí conmigo, con mi familia, en cualquier lugar, en cualquier vestigio.....

Gracias a Tí, gracias por dejarme intentar Ser, para llegar hasta donde Tú quieras que llegue, por que todo pasa, solo Tú quedas. No me gusta llamarte así, pero para que sea comprensible, Gracias DIOS.



ÍNDICE

CAPITULO

PÁGINA

Resumen	1
Objetivo	2
CAPITULO I INTRODUCCIÓN	3
1.1 EL FENÓMENO DE LA FRAGILIZACIÓN POR HIDRÓGENO.....	3
CAPITULO II REVISIÓN DE LA LITERATURA	5
2.1 DIFUSIÓN	5
2.1.1 LEYES DE FICK	5
2.2 EL HIDRÓGENO EN LOS MATERIALES	7
2.3 MECANISMOS DE EVOLUCIÓN CATÓDICA	8
2.3.1 REACCIÓN DE VOLMER	9
2.3.2 REACCIÓN IÓN-ÁTOMO	9
2.3.3 REACCIÓN ÁTOMO-ÁTOMO	9
2.4 INTERFACE	10
2.4.1 MODELO DE HELMHOLTZ	11
2.4.2 MODELO DE GOUY-CHAPMAN	13
2.4.3 MODELO DE STERN	15
2.4.4 EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN	16
2.5 ENTRADA DEL HIDRÓGENO ELECTROLÍTICO	16
2.6 EVALUACIÓN DE LA CANTIDAD DE HIDRÓGENO EN METALES	19
2.7 MODOS DE FRACTURA	21
2.7.1 COALESCENCIA DE MICROPOROS	21
2.7.2 CLIVAJE TRANSGRANULAR	22
2.7.3 ROTURA DECOHESIVA	23
2.8 MODELADO MATEMÁTICO	23

CAPITULO III DESARROLLO DEL MODELO	25
3.1 DESCRIPCIÓN DE LA FRAGILIZACIÓN POR HIDRÓGENO	25
3.2 DIFUSIÓN DEL HIDRÓGENO	25
3.3 MODELO MATEMÁTICO	26
3.3.1 SISTEMA	26
3.3.2 FORMULACIÓN MATEMÁTICA	27
3.3.3 SOLUCIÓN ANALÍTICA	29
3.4 METODO DE SOLUCIÓN	29
3.4.1 PROGRAMA TRZ Y ANALOGÍAS	29
3.4.2 IMPLEMENTACIÓN DEL PROGRAMA TRZ	30
3.4.3 DATOS DE ENTRADA Y DATOS DE SALIDA	32
CAPITULO IV EXPERIMENTACIÓN	33
4.1 MATERIAL ESTUDIADO Y PREPARACIÓN DE LAS PROBETAS DE TENSIÓN	33
4.2 PRUEBAS DE CARGADO CATÓDICO	35
4.3 RECUBRIMIENTO CON CADMIO Y ENSAYOS DE TENSIÓN	36
4.4 CARACTERIZACIÓN DE LAS PROBETAS POR FRACTOGRAFIA	37
CAPITULO V RESULTADOS Y DISCUSIÓN	38
5.1 RESULTADOS DEL PROGRAMA TRZ	38
5.2 PERFILES DE CONCENTRACIÓN	40
5.3 PERFILES DE CONCENTRACIÓN Y MICROESTRUCTURAS	42
5.4 FRACTOGRAFÍAS	44
5.5 EFECTO DEL HIDRÓGENO SOBRE EL COMPORTAMIENTO MECÁNICO	62
CAPITULO VI CONCLUSIONES	69
BIBLIOGRAFÍA	71
APÉNDICE A	74

LISTA DE FIGURAS Y TABLAS

	<i>Página</i>
Figura 2.1 Modelo de la Doble Capa de Helmholtz	12
Figura 2.2 Modelo de Gouy – Chapman – Stern	14
Figura 2.3 Difusión reticular de átomos de hidrógeno	17
Figura 2.4 Formación de hidrógeno molecular en el interior del acero	18
Figura 2.5 Formación de grietas por hidrógeno	18
Figura 2.6 Dispositivo de Devanathan – Stachurski	20
Figura 3.1 Geometría de la probeta de acero ferrítico AISI 1018	26
Figura 3.2 Sección longitudinal de la probeta	27
Figura 4.1 Dimensiones de la probeta experimental	33
Figura 4.2 Microestructura del acero Ferrítico AISI 1018	34
Figura 4.3 Celdas electroquímicas para el cargado catódico	35
Figura 4.4 Celda electroquímica para el recubrimiento con cadmio	37
Figura 5.1 Comportamiento difusivo del hidrógeno	40
Figura 5.2 Perfiles de concentración de hidrógeno y microestructuras	32
Figura 5.3 Microestructura de la probeta testigo	44
Figura 5.4 Fractografías: Probeta testigo	45
Figura 5.5 Fractografías: Probeta de 2.5 hr de cargado catódico	48
Figura 5.6 Fractografías: Probeta de 5 hr de cargado catódico	50
Figura 5.7 Fractografías: Probeta de 10 hr de cargado catódico	53
Figura 5.8 Fractografías: Probeta de 7.5 hr de cargado catódico	56
Figura 5.9 Fractografías: Probeta de 24 hr de cargado catódico	57
Figura 5.10 Fractografías: Todas las probetas	59
Figura 5.11 Pruebas de 24 hrs. de cargado catódico	61
Figura 5.12 Efecto del hidrógeno sobre la curva esfuerzo – deformación (fase no bandeada).....	63
Figura 5.13 Efecto del hidrógeno sobre la curva esfuerzo – deformación (fase bandeada).....	64

Figura 5.14 Variación de la ductilidad (fase no bandeada)	66
Figura 5.15 Variación de la ductilidad (fase bandeada)	67
Tabla 3.1 Ecuaciones fenomenológicas de Energía y de Masa	30
Tabla 3.2 Números adimensionales para Energía y Masa	30
Tabla 3.3 Datos y unidades para el Programa TRZ	32
Tabla 4.1 Composición química del acero ferrítico AISI 1018	34
Tabla 4.2 Tiempos de cargado catódico	36
Tabla 5.1 Valores obtenidos por el programa TRZ (2.5, 5, 7.5 y 10 hrs.)	38
Tabla 5.2 Valores obtenidos por el programa TRZ (24 hrs.)	39

Resumen

En el presente trabajo se desarrolló un modelo matemático con el que se calcularon los perfiles de concentración de hidrógeno en una probeta cilíndrica experimental de acero ferrítico AISI 1018, utilizando un programa de computo llamado TRZ. Este programa fue desarrollado para obtener la solución analítica donde ocurre transporte de energía, unidimensional y en estado inestable; sin embargo, por analogía con la transferencia de masa, se implementó como herramienta de cálculo. Una vez que se obtuvieron los perfiles de concentración, se definieron distintos tiempos de cargado catódico de hidrógeno en las probetas experimentales, llevando a cabo el cargado catódico en una celda electroquímica, utilizando como electrolito una solución de H_2SO_4 al 0.5 M, adicionando CS_2 como promotor de hidrógeno y aplicando una densidad de corriente de 50 mA/cm^2 .

Una vez cargadas las probetas con hidrógeno, estas fueron sometidas a un ensayo de tensión y se caracterizó la superficie de fractura. A pesar de que el comportamiento difusivo obtenido se valida con el reportado en la literatura, se encontró que el modo de fractura no manifestó la tendencia establecida por el perfil de hidrógeno calculado y se atribuye a las siguientes causas: tanto la concentración en la región sub-superficial como el valor del coeficiente de difusión de hidrógeno, fueron suposiciones que presentan un grado de incertidumbre significativo en cuanto a su magnitud; otra causa es la suposición realizada de no considerar el efecto de atrapamiento de hidrógeno en inclusiones no metálicas, por la dificultad que implica su cuantificación; aunado a esto, las probetas manifestaron cierta microdeformación que tuvo incidencia en la definición de los radios sobre los cuales se evaluó el modo de fractura a los distintos tiempos de cargado.

Por otro lado, los ensayos mecánicos de tensión, permitieron establecer que a los distintos tiempos de cargado catódico la absorción de hidrógeno fue diferente, aunque sin mostrar la tendencia esperada. Sin embargo, el efecto del hidrógeno se manifestó como una reducción de la deformación en términos de la reducción de área, o bien, de la resistencia a la tracción. Además, el modo de fractura muestra una transición de coalescencia de poros (fractura dúctil) a un estado de clivaje transgranular (fractura frágil) o cuasiclivaje (fractura dúctil – frágil).

OBJETIVO DEL TRABAJO

Proponer una relación cualitativa entre la cantidad de hidrógeno presente en el interior de un acero ferrítico AISI 1018 y los porcentajes de fractura dúctil y frágil sobre la superficie de fractura, como indicadores de la pérdida de propiedades mecánicas a causa del hidrógeno.

CAPITULO I

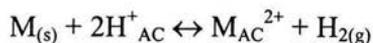
INTRODUCCIÓN

1.1 El fenómeno de la fragilización por hidrógeno.

El hidrógeno es uno de los elementos más abundantes en el ambiente y por lo que está presente durante la producción, procesamiento y servicio de los aceros de bajo carbono, los cuales son utilizados en gran cantidad y en distintas áreas en el ámbito industrial. Los aceros pueden disolver grandes cantidades de hidrógeno, siendo la difusión en el metal sólido el mecanismo controlante del fenómeno.

El mecanismo de la difusión puede estudiarse bajo dos enfoques: atómico y fenomenológico. El enfoque atómico estudia los mecanismos de difusión al nivel de la estructura cristalina del acero, su objetivo es determinar la relación entre la microestructura y la difusividad. El enfoque fenomenológico estudia con que rapidez se transporta el soluto dentro del solvente sólido (transporte de masa) y cómo se puede expresar esa rapidez en función de parámetros que se puedan medir¹. Su objetivo es determinar los perfiles de concentración. En el presente trabajo se desarrollará un estudio fenomenológico de la fragilización por hidrógeno en el acero ferrítico AISI 1018. La fuerza motriz del transporte de masa es el potencial químico. Sin embargo, en este trabajo se considera que la fuerza motriz que genera el transporte es la diferencia de concentración entre uno y otro punto del sistema.

El acero puede absorber grandes cantidades de hidrógeno, especialmente en ambientes acuosos. El ejemplo más importante y reconocido, es el cargado catódico de hidrógeno al disolverse en un medio ácido.



Durante la disolución del acero se establece una frontera entre el metal sólido y el electrolito acuoso que es una interfase sumamente compleja, en donde se modifican la cinética y el mecanismo de descarga catódica del hidrógeno. Sin embargo, es posible desarrollar una formulación matemática para conocer el comportamiento difusivo del hidrógeno una vez absorbido en el metal.

CAPITULO II

REVISIÓN DE LA LITERATURA

2.1 Difusión.

La difusión es un mecanismo de transporte de masa que desempeña un papel muy importante en muchos procesos que determinan la estructura y las propiedades de los materiales. Es un proceso de nivelación espontánea de la concentración¹. Además, es un proceso elemental en el sentido que se realiza debido al desplazamiento de diversas partículas (átomos, vacancias, etc.).

La difusión es uno de los procesos más comunes en los sólidos, presentándose tanto en metales puros como en aleaciones a distintas condiciones externas y de temperatura. La diferencia de potenciales químicos en distintos puntos del sistema es la razón por la que ocurre el desplazamiento de los átomos durante la difusión. Sin embargo, la descripción matemática del proceso puede realizarse considerando al gradiente de concentración como la fuerza motriz del proceso dada la relación que existe entre el potencial químico y la composición.

2.1.1 Leyes de Fick.

Las ecuaciones básicas de la difusión fueron escritas por Fick en 1855². Estas ecuaciones fueron desarrolladas considerando la analogía del movimiento difusivo con la transferencia de energía³. Por esta razón, desde el punto de vista matemático, puede usarse la ley de Fourier del mecanismo de conducción de energía y establecer una ecuación análoga para la transferencia de masa en un sólido. Esta ecuación se conoce como la Primera Ley de Fick.

La expresión matemática de la primera ley de Fick describe la rapidez de transferencia de soluto a través de una superficie S y tiene la forma:

$$J_{\infty} = -D \left(\frac{\partial C_i}{\partial x} \right)_{x=0} \quad (2.1)$$

Donde J_{∞} representa al flux de soluto en la dirección normal a la superficie S, D es la Difusividad del soluto en el solvente, C_i es la concentración de soluto y x representa la dirección del flux.

La segunda ley de Fick describe la variación de la concentración de la sustancia que difunde en el espacio y en el tiempo, la expresión matemática correspondiente se obtiene a partir de un balance microscópico de transporte de masa y es:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} \quad (2.2)$$

Esta expresión implica las siguientes suposiciones:

- Coeficiente de Difusión constante, independiente de la temperatura y la composición.
- Transferencia de masa unidireccional
- Estado inestable
- No ocurre reacción química en el proceso
- El único mecanismo de transporte es la difusión.

La rapidez de transporte de masa por difusión también es función de la estructura cristalina, ya que la velocidad de desplazamiento de los átomos de soluto depende considerablemente de la disposición de los átomos en la red del solvente. Tal es el caso de las estructuras BCC, cuyos huecos entre los átomos son mayores

que para una estructura FCC, por esta razón la rapidez a la que un átomo intersticial puede desplazarse en una red BCC será mayor que una red FCC.

2.2 El hidrógeno en los materiales

El hidrógeno en los materiales se difunde por este mecanismo, difusión, y se manifiesta en un cambio en las propiedades mecánicas del mismo. Se promueve un cambio en el modo de fractura debido a que se reduce principalmente el esfuerzo de fractura y la capacidad dúctil del metal. A este fenómeno se le conoce como fragilización por hidrógeno^{4,5}. Cuando se aplica un esfuerzo de tensión o existen esfuerzos residuales en un material fragilizado por hidrógeno, este fallará de forma prematura y catastróficamente^{1,2,4-6}. Materiales como los aceros ferríticos, aceros martensíticos, aleaciones base titanio, aleaciones base aluminio, entre otros, son susceptibles a ser fragilizados por hidrógeno debido a las condiciones a las que son sometidos y a su capacidad de almacenar hidrógeno⁵.

Este hidrógeno puede generarse bajo condiciones de cargado catódico, a partir de la reducción de protones en la superficie del metal, mediante las reacciones anódica y catódica, respectivamente:



Una parte del hidrógeno generado será adsorbida en la región superficial y de ésta, solo una menor cantidad se absorberá dando principio la difusión del hidrógeno y

por lo tanto, a la fragilización⁸. Este hidrógeno difunde por un mecanismo intersticial hacia sitios colectores como los son inclusiones no metálicas, poros, límites de grano, dislocaciones o bien pueden formar soluciones sólidas⁵. La zona crítica en donde principia el fenómeno es la interfase presente entre la superficie metálica y el medio circundante o electrolito^{9,10}.

2.3 Mecanismos de evolución de hidrógeno

Una de las dificultades para conocer el comportamiento difusivo del hidrógeno en el interior de un metal, y que además se encuentre inmerso en un electrolito, es la identificación de la reacción a partir de la cual se genera este hidrógeno.

Así, el hidrógeno es producido sobre las superficies metálicas como resultado de diversos procesos que en su mayoría operan bajo condiciones acuosas y / o corrosivas. Tal es el caso de la galvanoplastia y de la protección catódica, que son procesos en donde se favorece la reducción de hidrógeno^{9,10}.

Se han realizado una serie de estudios acerca de la reacción por la que se desprende de hidrógeno y a partir de los cuales se han propuesto distintos mecanismos que describen la formación catódica del hidrógeno sobre la superficie del electrodo. Los principales mecanismos de formación catódica de hidrógeno son:

- i) Mecanismo de Volmer
- ii) Reacción ión-átomo o Mecanismo de Heiriuti-Heyrovski
- iii) Reacción átomo-átomo o Mecanismo de Tafel

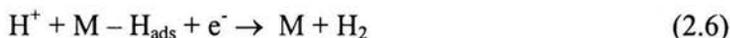
2.3.1 Mecanismo de Volmer

Volmer^{5,7,8} propone que los iones de hidrógeno se recombinan con electrones para formar átomos neutros, los cuales son descargados sobre puntos libres de la superficie del electrodo propiciando así la formación de átomos de hidrógeno adsorbidos.



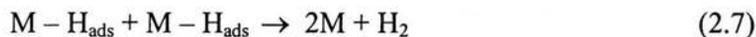
2.3.2 Reacción ión-átomo o Mecanismo de Heiriuti-Heyrovski

Horiuti y Heyrovski⁸ suponen que una vez descargado el ión hidrógeno, a partir del mecanismo de Volmer, reacciona para convertirse en un átomo de hidrógeno absorbido o se ubica en una zona en donde reacciona con otro átomo de hidrógeno adsorbido para formar hidrógeno molecular. La reacción (2.6) ilustra este mecanismo.

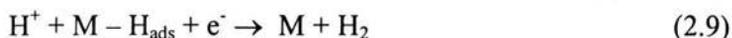


2.3.3 Reacción átomo-átomo o Mecanismo de Tafel

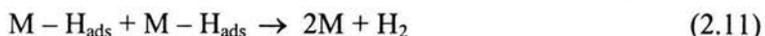
Tafel^{7,8} sugiere que un átomo de hidrógeno adsorbido se recombina con otro átomo de hidrógeno adsorbido formando una molécula de hidrógeno de acuerdo a la reacción (2.7).



Estos tres mecanismos pueden acoplarse para ilustrar las dos rutas de reacción en la interface. Una de ellas (Mecanismo Volmer-Heyrovsky) es la descarga seguida por la reacción ión-átomo:



En la otra ruta (Mecanismo Volmer-Tafel) la reacción de descarga es seguida por la reacción átomo-átomo:



2.4 Interfase

La Interfase es el área de contacto de la superficie de un metal (electrodo) que se encuentra rodeado de un electrolito. Esta Interfase, o también llamada doble capa eléctrica, tiene un efecto sobre el comportamiento de los iones H^+ formados por alguno de los mecanismos mencionados en la sección anterior. De aquí la importancia de conocer los aspectos generales de la doble capa eléctrica.

Para cuantificar el comportamiento eléctrico de una interfase presente en sistemas electrodo-solución, se han desarrollado modelos de la doble capa eléctrica existente. En particular, se ha hecho énfasis en el comportamiento capacitivo de los electrodos en electrolitos líquidos y su variación con el potencial aplicado y la concentración en el electrolito^{10,14}.

Bajo condiciones de equilibrio, las fuerzas promedio que actúan sobre los iones en el seno de la solución electrolítica son isotrópicas y homogéneas, y no se desarrolla por completo un campo eléctrico. En la superficie del electrodo la situación es muy diferente debido a cambios en la simetría. En la región interfacial las especies iónicas experimentan fuerzas anisotrópicas que varían con la distancia

a partir del electrodo. Esto eleva la orientación de los dipolos del solvente y la carga iónica neta cerca de los límites de las fases, en la zona de la solución¹⁴.

Una vez que la zona de la disolución adquiere una carga neta, el electrodo responde adquiriendo sobre su superficie una carga inducida de la misma cantidad pero de signo opuesto. Así, ocurre una separación entre las cargas en la interfase electrodo-solución, y se desarrolla un gradiente de potencial. En otras palabras, la interfase se comporta como un capacitor.

Los modelos desarrollados corresponden a interfases electrodo-solución idealmente polarizables; por lo tanto, el electrodo se comporta capacitivamente en ausencia de cualquier reacción faradaica.

2.4.1 Modelo de Helmholtz

El modelo de Helmholtz^{13,14,15} para la doble capa eléctrica está representado por un capacitor básico de placas paralelas, como se muestra en la Figura 2.1. Este asume que mientras todo el exceso de carga en el electrodo esté localizado en su superficie, en la disolución adyacente al electrodo existe una capa adherida de iones con carga opuesta, localizada en el plano paralelo a la superficie del electrodo y muy cercana a este. Este plano está definido por los centros de los iones, los cuales proporcionan el exceso de carga a la solución adjunta al electrodo.

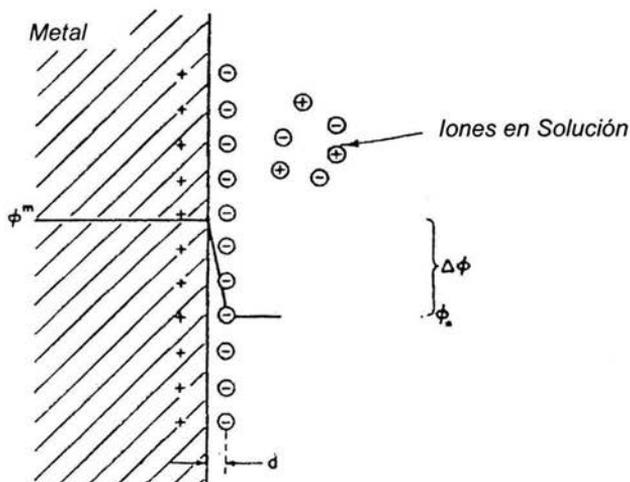


Figura 2.1 Modelo de la doble capa de Helmholtz para doble capa eléctrica en una interfase metal-electrolito¹³. Φ_s y Φ_m son los potenciales eléctricos en la fase solución y fase metal, respectivamente.

La capacitancia por unidad de área de la doble capa de Helmholtz, c_H , está dada en unidades MKS por la siguiente ecuación:

$$c_H = \frac{\epsilon \epsilon^\circ}{d} \quad (2.12)$$

Donde ϵ es la constante dieléctrica, ϵ° es la permeabilidad del espacio libre (8.85×10^{-12} F/m) y d es la distancia aproximada de los iones hidratados, que usualmente toma el valor de 3 Amstrongs. La gran ventaja del modelo de Helmholtz es su simplicidad. Sin embargo, este modelo falla al no explicar la dependencia observada de la capacitancia de la doble capa con el potencial y la composición de la solución.

2.4.2 Modelo de Gouy-Chapman

En el modelo de Gouy-Chapman^{13,15} ó el modelo de la doble-capa difusa, se asume una distribución distinta del exceso de carga en la zona adjunta al electrodo (Figura 2.2), en donde esta carga disminuye con respecto a la distancia de manera exponencial. La interacción electrostática entre el campo y los iones esta cuantificada por un movimiento térmico aleatorio hasta alcanzar un equilibrio que puede ser representado por la distribución de Boltzmann de iones de ambos signos en una dimensión. Esta última se combina con la ecuación de Poisson para relacionar el potencial, la distancia y la densidad de carga. Así, puede deducirse la capacitancia diferencial de la doble capa difusa, c_G :

$$c_G = \left(\frac{z^2 F^2 \epsilon}{2 \pi R T} \right)^{1/2} C(x)^{1/2} \cosh \frac{z F \phi_0}{2 R T} \quad (2.13)$$

Donde $C(x)$ es la concentración iónica a una distancia x a partir de la superficie del electrodo, Φ_0 es el potencial en el seno de la solución, z es la carga del ión, F es la constante de Faraday, R es la constante general de los gases y T , la temperatura.

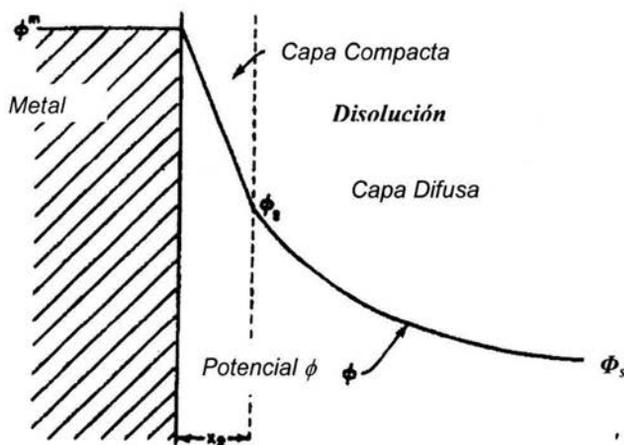


Figura 2.2 Modelo de Gouy-Chapman-Stern para la doble capa eléctrica en la interfase metal-solución¹³.

Así, un electrodo en disolución se comporta como un “ión macroscópico” con el espesor de la doble capa difusa siendo análogo con la nube electrónica que cubre al ión.

El modelo de Gouy-Chapman es adecuado al predecir una dependencia lógica de la capacitancia de la doble capa con el potencial aplicado y con la concentración iónica. Sin embargo, solo en disoluciones electrolíticas muy diluidas esta capacitancia medida tiene un grado aceptable con los valores calculados utilizando la ecuación (2.17), mientras que a elevadas concentraciones la capacitancia medida es mucho más baja que la predicha por la teoría.

2.4.3 Modelo de Stern

El modelo de Stern^{8,13} (Figura 2.2) cubre las dificultades encontradas en los modelos propuestos por Helmholtz y Gouy-Chapman al combinar ambas teorías. Aquí se extiende el modelo de Gouy-Chapman al considerar un tamaño finito de iones y por lo tanto una distancia finita de aproximación de los iones a partir de la superficie del electrodo, identificado como el plano externo de Helmholtz (PEH). Los iones localizados en el PEH se arreglan para formar una *doble capa compacta* (una capa de Helmholtz), y el potencial en este plano es denotado por Φ_2 . El PEH es entonces tomada en $x = 0$ para el modelo de Gouy-Chapman, y así el potencial decae con respecto x a partir de Φ_2 a Φ_S , el potencial del seno de la solución, el cual está definido arbitrariamente como $\Phi_S = 0$. La caída de potencial total en la interface es la suma de las dos contribuciones:

$$\phi_M - \phi_S = (\phi_M - \phi_2) + (\phi_2 - \phi_S) \quad (2.14)$$

Donde Φ_M es el potencial en la superficie del electrodo. Derivando y utilizando $\Phi_S = 0$, tenemos que:

$$\frac{d\phi_M}{dQ} = \frac{d(\phi_M - \phi_2)}{dQ} + \frac{d\phi_2}{dQ} \quad (2.15)$$

la cual, por definición, puede ser escrita como

$$\frac{1}{c_d} = \frac{1}{c_{M-2}} + \frac{1}{c_{2-S}} = \frac{1}{c_H} + \frac{1}{c_G} \quad (2.16)$$

Por lo tanto, la medida de la capacitancia de la doble capa c_d se comporta como la suma de dos capacitores conectados en series: c_H , que corresponde a la doble capa compacta y esta dada por la expresión de Helmholtz (Ecuación 2.12) y c_G , la cual corresponde a la doble capa difusa y esta dada por la expresión de Gouy-Chapman (2.13) para un electrolito simétrico.

2.4.4 Efecto de la concentración

La capacitancia de la doble capa difusa, c_G , se incrementa substancialmente con la concentración del electrolito^{13,15} (ver Ecuación 2.13), y por lo tanto, es claro que a partir de la ecuación (2.16) a elevadas concentraciones la doble capa difusa puede ser despreciable y $c_d \approx c_H$. Por esta misma razón, c_G es predominante en disoluciones electrolíticas muy diluidas, donde $c_d \approx c_G$.

2.5 Entrada del hidrógeno electrolítico

Se han propuesto diversos modelos y teorías para explicar la entrada y avance de hidrógeno y la manera en que son fragilizados los materiales. A manera de suposición, se tomará el modelo de entrada de hidrógeno como mecanismo válido.

El Modelo de Entrada de Hidrógeno fue propuesto por Bockris⁸ y sugiere la evolución de hidrógeno a partir de una reacción de reducción. Los átomos de hidrógeno se adsorben sobre la superficie del metal o también pueden formar moléculas de hidrógeno a partir de una reacción química o electroquímica, difundiendo hacia el seno del electrolito, o colectándose en burbujas de gas hidrógeno. Los átomos de hidrógeno adsorbidos pueden disolverse en el metal para

formar hidrógeno adsorbido de acuerdo a la reacción 2.17; así el hidrógeno se transporta a través de difusión reticular intersticial, como se presenta en la Figura 2.4.

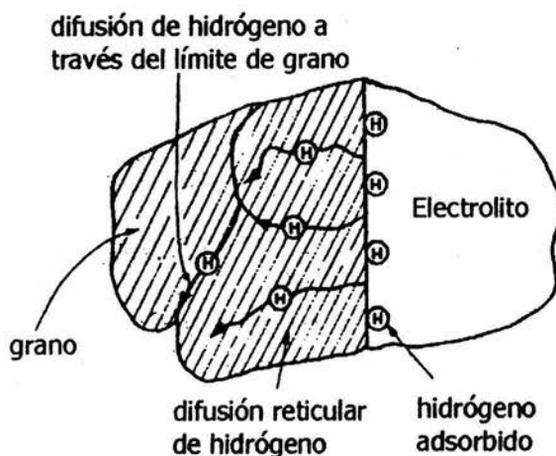


Figura 2.3 Difusión reticular de átomos de hidrógeno⁸.

Una vez que algún átomo de hidrógeno ocupa un sitio intersticial, se presenta un desplazamiento de los átomos que rodean al átomo de hidrógeno, por lo que puede considerarse que existe un cambio de volumen debido a la entrada de este átomo intersticial en la retícula, en donde los átomos de hidrógeno adsorbidos se combinan para formar moléculas de hidrógeno. De esta manera, se acumula una

gran presión de hidrógeno, generando una microgrieta o una ampolla (Figura 2.4 y 2.5)

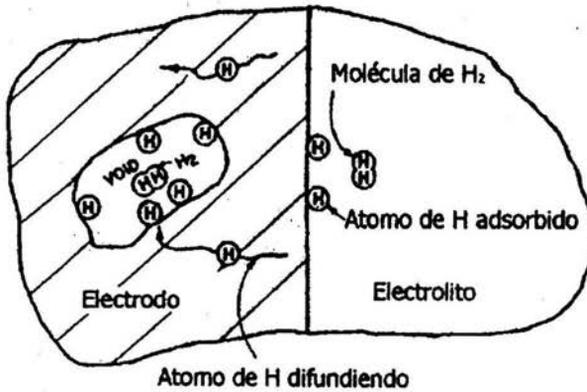


Figura 2.4 Formación de hidrógeno molecular en el interior del acero⁸.

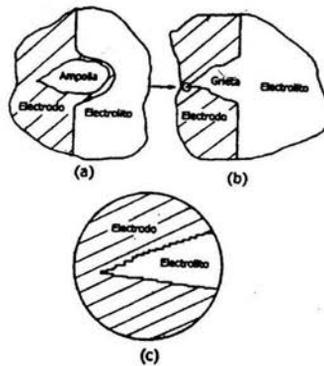


Figura 2.5 (a) Formación de una ampolla, (b) agrietamiento, (c) propagación de la grieta⁸.

2.6 Evaluación de la cantidad de hidrógeno en metales

Existen diversas técnicas para cuantificar la cantidad de hidrógeno presente en algún metal. La más utilizada es la técnica electroquímica desarrollada por Devanathan y Stachurski^{7,13,16-20} para lo que se han implementado algunas adaptaciones para realizarla al nivel de planta o de campo¹⁷. En este método el hidrógeno difunde a través de una delgada membrana de acero hasta alcanzar una zona de oxidación electroquímica debido a la aplicación de un potencial anódico constante. La medida de la densidad de corriente anódica proporciona una medición directa del flux de hidrógeno^{7,16-20}, (Figura 2.6) que se relaciona con el flux calculado en estado estable a partir de la primera Ley de Fick (Ecuación 2.1).

$$J_{\infty} = \frac{D(C_0 - C_L)}{L}$$

donde L es el espesor de la membrana, C_0 es la concentración sub-superficial de hidrógeno en el lado de la entrada, y C_L es la concentración de hidrógeno justo debajo del lado de salida.

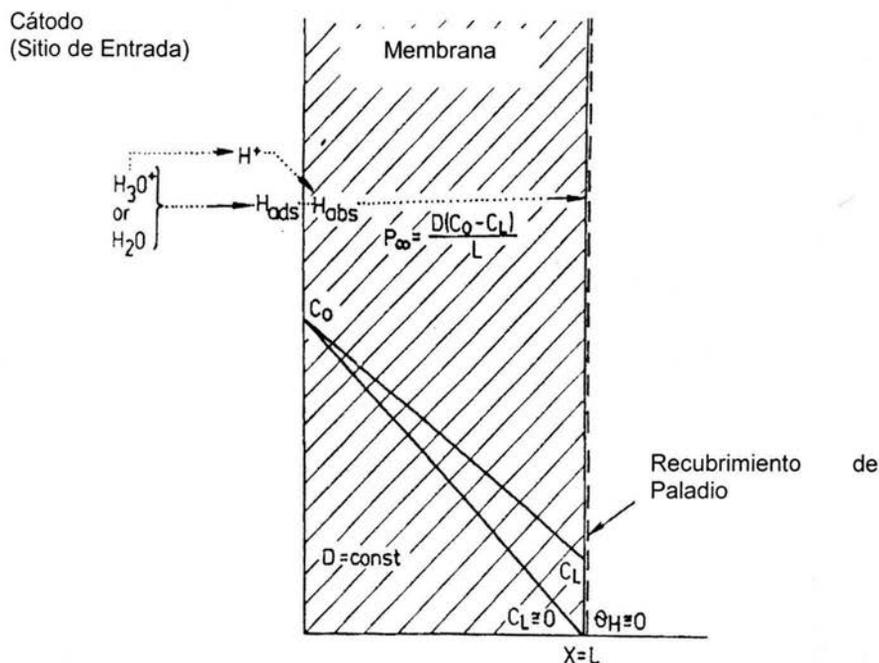


Figura 2.6 Sistema definido para la evaluación de la permeación de hidrógeno a partir del Método desarrollado por Devanathan y Stachurski¹⁶.

De acuerdo a la rapidez de permeación de hidrógeno y para reducir la densidad de corriente de corrosión en el lado de salida, la superficie es cubierta con una delgada capa de paladio. Por lo tanto, la concentración sub-superficial gobernará la magnitud del gradiente de concentración. El análisis matemático del método fue desarrollado por Mc Breen^{19,20} durante la aplicación de esta técnica para aceros ARMCO y la validación de los resultados puede llevarse a cabo mediante métodos indirectos con un detector de hidrógeno a partir de técnicas de extracción de calor¹¹.

2.7 Modos de fractura

La superficie de fractura de un material que ha fallado, presenta características que se estudian a partir de la fractografía. Los modos de fractura se clasifican en cuatro tipos: coalescencia de poros o ruptura porosa, clivaje transgranular, ruptura decohesiva y fatiga²¹, en donde ésta última, solo se menciona debido a que no se presenta en las fractografías de los ensayos de tensión para cada uno de los tiempos de cargado.

2.7.1 Coalescencia de poros o ruptura porosa

Ocurre principalmente bajo cargas simples o por desgarre. Aparece por depresiones en la microestructura llamadas poros, los cuales se presentan a partir de la salida de microporos en lugares de alta deformación plástica. Si se incrementa la deformación, los microporos crecen y coalescen o se unen hasta que ocurre la ruptura, formando la ruptura porosa. El tamaño y forma del poro depende del tipo de carga y la extensión o profundidad desde donde emergen los microporos. Cuando un material está sometido a un esfuerzo de tensión axial, aparecen poros equiaxiales con bordes completos. Bajo un esfuerzo de desgarre, los poros son alargados, los bordes de estos aparecen incompletos y están en la misma dirección a la que fue aplicado el esfuerzo. Las fracturas provocadas por cargas aplicadas para esfuerzos cortantes, presentan las mismas características que las provocadas por desgarramiento, excepto que los poros se encuentran en dirección opuesta.

Es común encontrar terminología común asociada con la ruptura porosa. Por ejemplo, se habla de poros en forma ovalada que se presentan cuando un poro grande intercepta un poro sub-superficial de menor tamaño, dándoles la apariencia

ovalada con bordes completos. También es posible la formación de “serpentinadas” como un patrón entrelazado de elementos planos en zonas de decohesión. Por otro lado, cuando un área estrecha forma un plano, las características del área son el resultado de una deformación mayor al de un patrón de río. La fractura intergranular porosa ocurre entre los límites de grano debido a la nucleación y coalescencia de poros en los límites de grano.

2.7.2 Clivaje transgranular

Este modo de fractura se presenta sobre planos bien definidos en el cristal, como los que aparecen en los materiales con las estructuras BCC y HCP. Se ha encontrado en muchas ocasiones que el clivaje es el resultado de altos esfuerzos con una elevada rapidez de deformación y a bajas temperaturas. Algunas de las características del clivaje las denominan como: facetas de clivaje, marcas en forma de cuña, estructuras en forma helicoidal, formas de lengüeta o microlengüetas, líneas de Wallner y quasi-clivaje. Una faceta de clivaje es un escalón sobre una cara clivada unida a dos fracturas clivadas y paralelas. Las marcas en forma de cuña son muy finas y son semejantes a un abanico sobre una fractura clivada. Las lengüetas o microlengüeta asemejan astillas finas de metal sobre caras clivadas que se forman a partir a través de las microlengüeta, las cuales se aparecen por deformación plástica en la punta de la grieta principal. Las líneas de Wallner presentan una forma de “V” debido a la intersección de dos caras de clivaje paralelas, principalmente encontrados en materiales frágiles. El quasi-clivaje es un modo de fractura que se asemeja al clivaje debido a que presenta formas planas, pero en donde la faceta de fractura no está específica sobre planos bien definidos,

son de una menor dimensión y están rodeados por un borde con características dúctiles. Tienen una apariencia en forma de cazuela o roseta¹⁵.

2.7.3 Ruptura decohesiva

Por lo regular, ocurre cerca de la superficie de materiales de baja resistencia o en materiales que presentan precipitación de carburos en los límites de grano, fases frágiles, estructuras defectuosas, así como también en materiales afectados por corrosión bajo tensión y fragilización por hidrógeno. Este tipo de fractura se hace más susceptible entre las superficies de los granos individuales, en zonas sin cristalizar o debido a algún cambio de fase provocado por las condiciones a las que es sometido el material. Las vacancias y elementos intersticiales en materiales cerámicos hacen propicia una fractura de este tipo.

La ruptura decohesiva también es frecuentemente por la combinación de otros modos de fractura. El agrietamiento por corrosión-esfuerzo está identificado por grietas intergranulares y transgranulares, las cuales se forman en materiales sometidos a esfuerzos provocados por la interacción entre el material y el ambiente corrosivo. En la fragilización por hidrógeno se promueve la falla bajo esfuerzos aplicados y es posible que el material pueda presentar un tipo de fractura con una morfología de esta naturaleza.

2.8 MODELADO MATEMÁTICO

El sistema físico correspondiente al hidrógeno en el interior del metal puede ser observado, estudiado y medido utilizando dispositivos experimentales, los cuales pueden ser diseñados especialmente para este propósito. Una vez realizado el análisis fenomenológico, la descripción del comportamiento del sistema

observado y su interpretación puede ser expresada generalmente por modelos matemáticos²².

Un modelo matemático es una ecuación o grupo de ecuaciones, cuya solución proporciona la evolución de una variable dependiente (que en este caso será la concentración de hidrógeno) en el espacio-tiempo, que describe el comportamiento del sistema físico bajo estudio.

La aplicación de estos modelos requiere la solución de problemas con valor inicial para ecuaciones diferenciales ordinarias o problemas con valor inicial y/o a la frontera para ecuaciones diferenciales parciales. Esta solución puede ser obtenida por métodos numéricos o métodos analíticos, ambos, por programas computacionales.

Como se verá en el Capítulo III, debido a la información cualitativa que se posee y a las suposiciones realizadas, el método analítico fue programado para predecir el comportamiento difusivo del hidrógeno.

CAPITULO III

MODELO MATEMÁTICO

3.1 Descripción de la fragilización por hidrógeno

Esfuerzos de tensión, un material susceptible y la presencia de hidrógeno son necesarios para provocar fragilización por hidrógeno. Los esfuerzos residuales o las cargas aplicadas dan como resultado esfuerzos significativamente más bajos al punto de cedencia y pueden causar el agrietamiento. Así, la falla catastrófica puede ocurrir sin una deformación significativa o sin un deterioro apreciable del componente²¹.

La cantidad de hidrógeno por la que un material puede ser fragilizado es muy pequeña, en donde este hidrógeno sigue un estado intermedio de adsorción a partir de su descarga antes de entrar a la red cristalina del metal. Los límites de grano no participan en la evolución cinética del hidrógeno o en la entrada del mismo¹⁹.

La rapidez de entrada del hidrógeno dentro del metal es determinada por el grado de cubierta de hidrógeno en el electrodo, el potencial químico de la transferencia de hidrógeno por el metal y el potencial químico del proceso de recombinación, el cual conduce a la evolución del hidrógeno.

3.2 Difusión de Hidrógeno

La difusión de hidrógeno a través de los metales ha sido tema de innumerables investigaciones. A partir del descubrimiento de que el hierro era permeable al hidrógeno electrolítico, actualmente no es posible precisar cuál es el mecanismo exacto de entrada y difusión del hidrógeno electrolítico a través del hierro²⁰. Esto se debe, en parte, a la carencia de un método suficientemente sensible de mediciones de rapidez de permeación y al hecho de que en los sistemas es difícil definir las condiciones de frontera. La fragilización por hidrógeno es un fenómeno que da

inicio con la absorción de este elemento hacia el interior del metal. Esta entrada del hidrógeno depende de una gran cantidad de variables para su absorción^{7,8} y que una vez localizado en la parte sub-superficial del material, el fenómeno es controlado por el transporte de masa en una fase sólida a través del mecanismo de difusión, como se mencionó en el Capítulo II.

3.3 Modelo matemático

3.3.1 Sistema

La Figura 3.1 representa la sección de una probeta de acero con geometría cilíndrica que se encuentra entre las zonas maquinadas y en donde el entorno circundante es una disolución electrolítica.

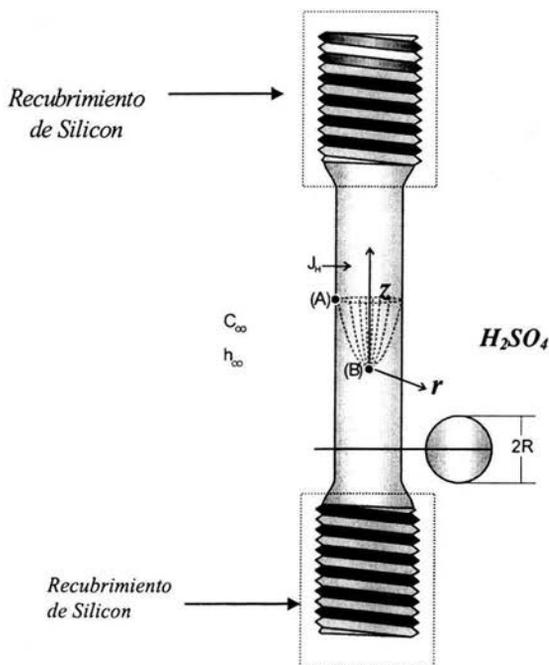


Figura 3.1 Probeta experimental de acero ferrítico AISI 1018. La región de la cuerda fue recubierta con silicón para evitar su daño: (A) $H^+ \rightarrow H_{ads} \rightarrow H_{abs} = C_s$, (B) C_o

inicio con la absorción de este elemento hacia el interior del metal. Esta entrada del Para el análisis se tomará una sección longitudinal que pasa por el centro del cilindro. La sección junto con el perfil de concentración de hidrógeno disuelto, se aprecia en la Figura 3.2.

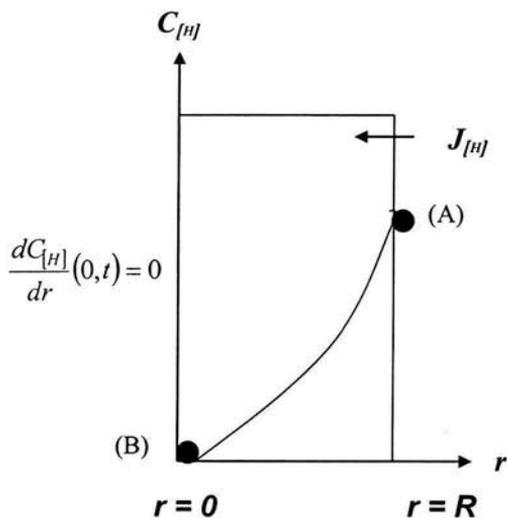


Figura 3.2 Sección longitudinal de la probeta experimental.

Una vez que el hidrógeno es absorbido, el mecanismo de transporte de masa es la difusión a partir de la capa sub-superficial del electrodo hacia el interior del metal.

3.3.2 Formulación Matemática

Suposiciones

Para simplificar el problema se consideran las suposiciones siguientes:

- El transporte de masa por difusión ocurre de forma unidireccional (r).

- inicio con la absorción de este elemento hacia el interior del metal. Esta entrada del El sistema se encuentra en estado inestable.
- El fenómeno ocurre a una temperatura, por lo que el coeficiente de difusión de hidrógeno en acero es independiente de la temperatura, por lo que permanece constante
- La concentración en la zona sub-superficial del electrodo (C_s) tiene un valor constante que corresponde a la concentración crítica de hidrógeno en acero^{11,12,23}. Esto se debe a las distintas formas de descarga y adsorción de hidrógeno en la superficie, aunado al efecto de la interfase, como se explicó en el Capítulo 2 (Sección 2.3 y 2.4)
- No se considera el efecto de las inclusiones sobre la difusión de hidrógeno en el interior del acero.

La ecuación diferencial que rige el problema es la correspondiente a la segunda ley de Fick, presentada en la Sección 2.1.1.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial r^2} \quad 0 < r < R \quad t > 0 \quad (3.1)$$

La condición inicial y las condiciones de frontera son:

$$C.I. \quad C(r, t) = C_i \quad 0 \leq r \leq R \quad t = 0 \quad (3.2)$$

$$C.F.1 \quad \frac{dC}{dr}(r, t) = 0 \quad r = 0 \quad t > 0 \quad (3.3)$$

$$C.F.2 \quad C(r, t) = C_s \quad r = R \quad t > 0 \quad (3.4)$$

3.3.3 Solución analítica

La solución de este problema puede ser determinada por el método de separación de variables¹⁸. Esta solución tiene la forma siguiente:

$$\frac{C - C_s}{C_i - C_s} = \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{2n+1} \exp\left[-\frac{(2n+1)^2 \pi^2 D t}{4 R^2}\right] \cos\left[\frac{(2n+1)\pi r}{2 R}\right] \quad (3.5)$$

La ecuación 3.5 puede ser utilizada para describir los perfiles de concentración de hidrógeno en el acero como una función del tiempo y de la posición radial.

3.4 Método de Solución.

3.4.1 Programa TRZ y analogías.

Para determinar los perfiles de concentración de hidrógeno, se utilizó el programa TRZ, en el que la solución analítica aparece en una rutina establecida para realizar el cálculo por computadora. Este programa está diseñado para calcular distribuciones de temperatura; sin embargo, debido a la analogía existente entre la transferencia de energía y el transporte de masa, se realizaron las adaptaciones correspondientes para conocer el comportamiento difusivo del hidrógeno.

Así, para realizar la simplificación en el sistema se hicieron los cambios de transporte de energía a transporte de masa definiendo las ecuaciones y términos en las Tablas 3.1 y 3.2:

Tabla 3.1 Ecuaciones fenomenológicas de transporte de energía y transporte de masa²⁴.

Transporte de Energía (T. E.)	Ecuación Fenomenológica	Transporte de Masa (T. M.)	Ecuación Fenomenológica
Ley de Fourier	$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}$	Ley de Fick	$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial r^2}$

Tabla 3.2 Números adimensionales correspondientes al Transporte de Energía (mecanismo de conducción) y al transporte de masa (difusión) para la solución analítica²⁴.

Número Adimensional (T. E.)	Definición	Número Adimensional (T. M.)	Definición
<i>Temperatura Relativa</i> (θ)	$\frac{T - T_s}{T_o - T_s}$	<i>Concentración Normalizada</i> (θ)	$\frac{C - C_s}{C_o - C_s}$
<i>Número de Fourier</i> (Fo)	$\frac{\alpha t}{L^2}$	<i>Tiempo Normalizado</i> (τ)	$\frac{Dt}{R^2}$
<i>Posición Normalizada</i> (λ)	$\frac{x}{L}$	<i>Radio Normalizado</i> (ρ)	$\frac{r}{R}$

3.4.2 Implementación del programa TRZ.

Como se mencionó, con el programa TRZ se obtienen perfiles de temperatura en un sólido, el cual se encuentra en contacto con un medio que transmite energía por convección. Debido a esto existe una resistencia entre la temperatura superficial del sólido y la temperatura en el seno del fluido. El número adimensional

que describe esta situación se conoce como Número de Biot y relaciona a las resistencias al flujo de energía por convección y por conducción (Ecuación 3.6)

$$\text{Número de Biot} \Rightarrow Bi \equiv \frac{\bar{h}Lc}{K} \quad (3.6)$$

donde \bar{h} = Coeficiente de transferencia de energía por convección

Lc = Longitud característica

K = Conductividad térmica.

Para hacer mínima esta resistencia, se realiza la siguiente suposición:

$$\bar{h} \rightarrow \infty \quad \Rightarrow \quad Bi \rightarrow \infty \quad (3.7)$$

lo que implica que la temperatura superficiales alcanza instantáneamente.

Para este número adimensional existe una analogía para la transferencia de masa:

$$\text{Número de Sherwood} \Rightarrow Sh \equiv \frac{k_{\infty}\delta}{D_H} \quad (3.8)$$

donde k_{∞} = Coeficiente de transferencia de masa por convección

δ = Longitud característica

D_H = Coeficiente de difusión o difusividad

Por lo tanto, también es posible reducir la resistencia suponiendo que:

$$k_{\infty} \rightarrow \infty \quad \Rightarrow \quad Sh \rightarrow \infty \quad (3.9)$$

para que la concentración en la región superficial mantenga un valor constante.

3.4.3 Datos de entrada y datos de salida.

Los datos a utilizar se enlistan en la Tabla 3.3.

Tabla 3.3 Unidades y valores asignados a la información requerida para llevar a cabo las corridas en el Programa TRZ.

Datos de Entrada	Unidades	Valor o Intervalo
<i>Tiempo (t)</i>	<i>seg.</i>	$T \geq 0$
<i>Radio (r)</i>	<i>cm</i>	$2 \geq r \geq 0$
<i>Coeficiente de Difusión (D)</i>	$\frac{cm^2}{seg}$	1×10^{-6} (15)
<i>Concentración Crítica (C_s)</i>	$\frac{mol}{cm^3}$	14.3×10^{-8} (8)
<i>Biot</i>	<i>adimensional</i>	1000 (25)

El programa TRZ maneja varias opciones para el despliegue de los resultados. De estas opciones, sólo se utilizó la correspondiente al envío de estos resultados a un archivo de Excel, y a partir de los valores del radio normalizado (ρ) y los de la composición normalizada (θ) se obtuvieron los perfiles de concentración de hidrógeno. Una vez conocida la distribución de hidrógeno en el acero, se establecieron los tiempos de cargado catódico para llevar a cabo la experimentación. Las tablas de datos junto con los perfiles calculados se anexan en el Capítulo V de Resultados y Discusión.

CAPITULO IV

EXPERIMENTACIÓN

4.1 Material estudiado y preparación de las probetas de tensión

El material utilizado en esta investigación fue acero ferrítico AISI 1018 en forma de barra producida por trefilado y con un diámetro de 6.35 mm ($\frac{1}{4}$ de pulgada). De la barra fueron maquinadas probetas experimentales con la geometría y dimensiones especificadas en la Figura 4.1.

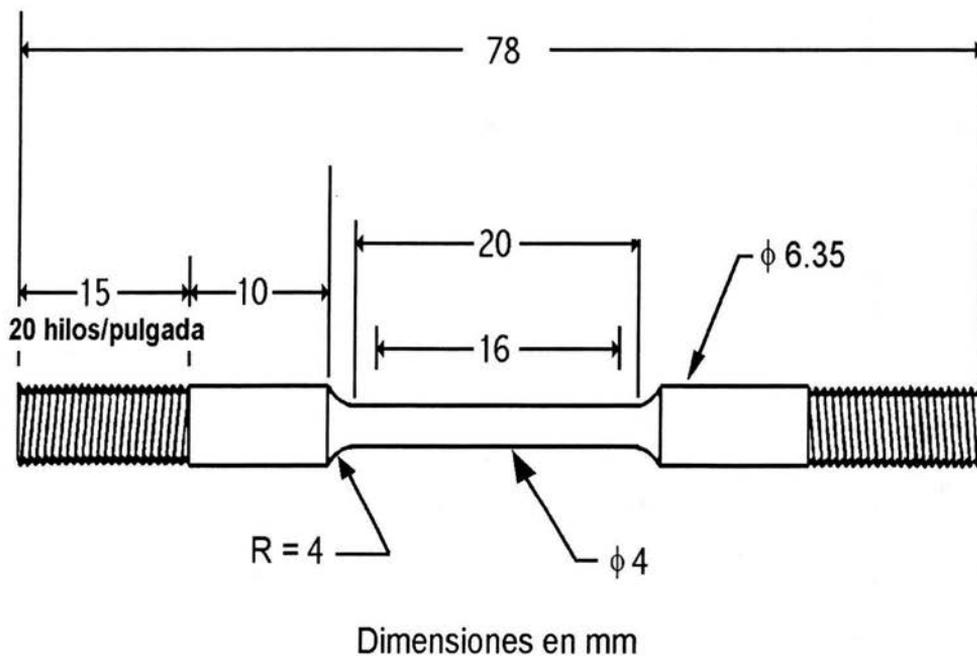


Figura 4.1 Dimensiones y geometría de la probeta experimental.

La composición química del acero se muestra en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1 Composición química del acero ferrítico AISI 1018

% C	% Mn	% Si	% P	% S
0.18	0.75	0.15	0.05	0.05

La microestructura asociada a este acero se caracterizó en condición de recibido a partir de su metalografía y con el microscopio electrónico de barrido (Figura 4.2)

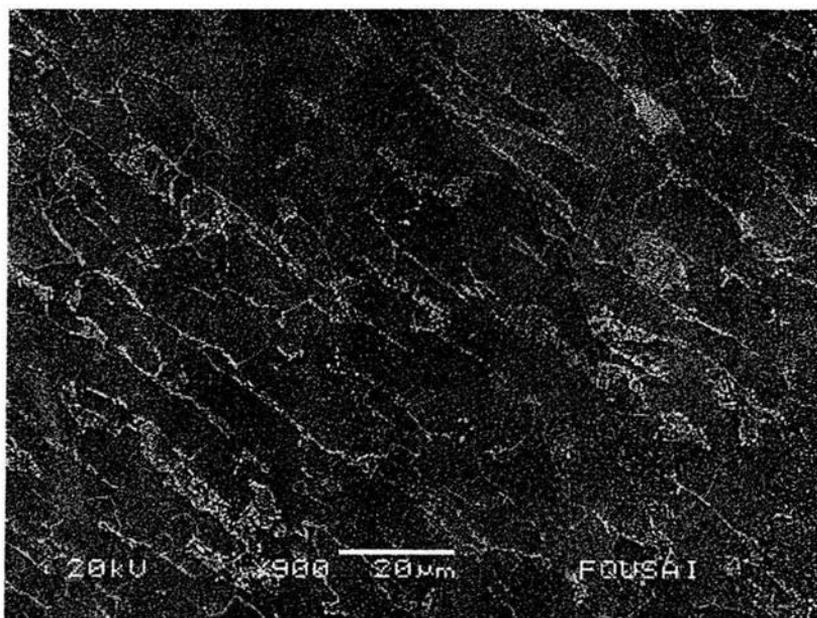


Figura 4.2 Microestructura del acero ferrítico AISI 1018, la cual presenta una matriz ferrítica con granos homogéneos y con un porcentaje mínimo de perlita bandeada en dirección a la que se llevó a cabo el proceso de trefilado en caliente. El tamaño de grano es de 14 μm .

Una vez maquinadas, las probetas fueron sometidas a un tratamiento térmico de relevado de esfuerzos, a una temperatura de 650 °C durante ½ hr, para eliminar

los esfuerzos residuales provocados por la deformación durante el trefilado y el maquinado.

4.2 Pruebas de cargado catódico

Para realizar el cargado catódico de hidrógeno a las probetas experimentales de acero ferrítico AISI 1018, fue necesario construir una celda electroquímica de geometría cilíndrica con un diámetro de 6.5 cm y 8.5 cm de longitud, para contener un volumen de 250 ml de solución, aproximadamente.

La Figura 4.3 muestra el montaje del dispositivo durante el proceso de cargado catódico. Para cada tiempo de cargado, se llevó a cabo el experimento por duplicado. Los tiempos de cargado se definen en la Tabla 4.2.

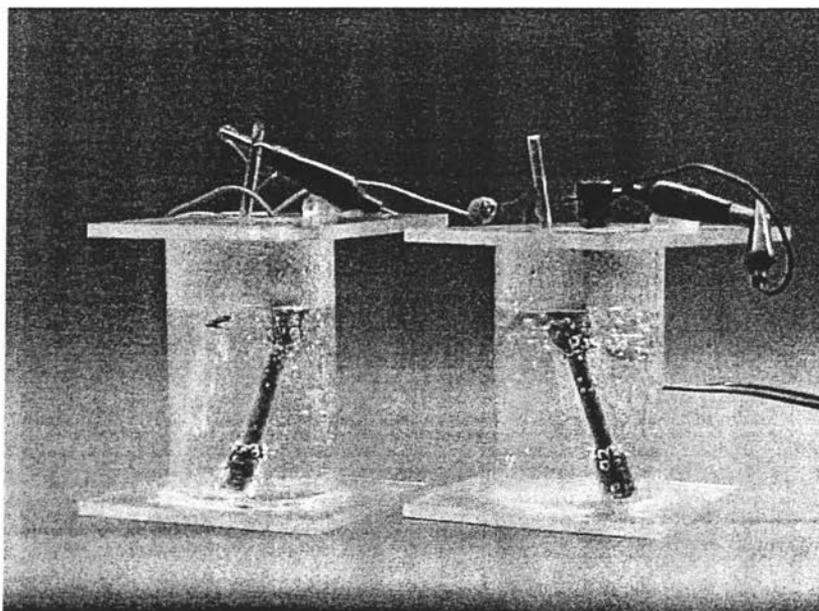


Figura 4.3 Dispositivo construido para la realización de las pruebas de cargado catódico. El cátodo, fue la probeta de acero, y el ánodo, un alambre de platino.

Tabla 4.2 Tiempos de cargado catódico elegidos a partir del modelo difusivo de Hidrógeno.

$t_{\text{cargado}}(\text{hr})$	Testigo	0.5	2.5	5	7.5	10	24
---------------------------------	---------	-----	-----	---	-----	----	----

El electrolito utilizado fue una disolución de H_2SO_4 al 0.5M, adicionando Bisulfuro de Carbono (CS_2) como promotor de hidrógeno⁵. La densidad de corriente aplicada tuvo un valor de 50 mA/cm^2 sobre la superficie del acero⁵.

4.3 Recubrimiento con cadmio y ensayos de tensión

Al finalizar el tiempo de cargado, cada una de las probetas fue extraída del dispositivo y se colocaron en otra celda para realizar un recubrimiento con cadmio y así evitar que el hidrógeno disuelto en el acero se escape⁵ (Figura 4.4). Para aplicar el recubrimiento se utilizó una barra de cadmio como ánodo, y la probeta de acero como cátodo, inmersos en una solución de cadmio (ver Apéndice A). El recubrimiento se realizó a temperatura ambiente por un periodo de tiempo de 10 minutos y aplicando una densidad de corriente de 34 mA/cm^2 ⁽⁵⁾.

Una vez realizado el recubrimiento, las probetas fueron sometidas a un ensayo de tensión utilizando una máquina MTS modelo 810 con capacidad de 250 KN, manteniendo una velocidad de deformación constante y con un valor de 10^{-5} s^{-1} , es decir, una rapidez de deformación lenta para poder determinar el efecto del hidrógeno en el modo de fractura.

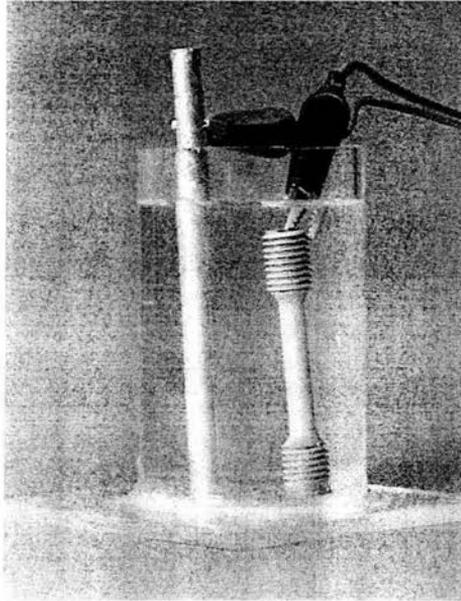


Figura 4.4 Celda electroquímica para el recubrimiento con cadmio.

4.4 Caracterización de las probetas por fractografía

Después de ensayadas las probetas, se realizó una inspección con el microscopio electrónico de barrido Jeol Modelo JSM 5200 en 4 radios definidos sobre la superficie de fractura de cada una de las probetas y tomando una fotografía a 1800x aumentos. También se tomaron fotografías a un aumento de 40x o 30x como referencia macroscópica.

CAPITULO V

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 Resultados del programa TRZ.

En la Tabla 5.1 aparecen los datos obtenidos por el Programa TRZ. En ellas se observa que al llegar a un tiempo de cargado catódico de 10 horas, el valor de la concentración adimensional (C/C_{cr}) se encuentra muy próximo a la unidad a lo largo de los puntos elegidos e introducidos en el programa, lo que proporciona un indicativo de la elección del tiempo máximo de cargado catódico.

Tabla 5.1 Valores proporcionados por el Programa TRZ a distintos tiempos de cargado catódico para la experimentación.

Resultados a 2.5 hrs. de cargado					Resultados a 5 hrs. de cargado				
ρ	θ	r (cm)	C (mol/cm ³)	C/C_{cr}	ρ	θ	r (cm)	C (mol/cm ³)	C/C_{cr}
0	0.4361	0	8.06E-08	0.5639	0	0.1193	0	1.26E-07	0.8807
0.11	0.4284	0.022	8.17E-08	0.5716	0.11	0.1172	0.022	1.26E-07	0.8828
0.22	0.4058	0.044	8.50E-08	0.5942	0.22	0.111	0.044	1.27E-07	0.889
0.33	0.3695	0.066	9.02E-08	0.6305	0.33	0.1009	0.066	1.29E-07	0.8991
0.44	0.3212	0.088	9.71E-08	0.6788	0.44	0.0877	0.088	1.30E-07	0.9123
0.56	0.2634	0.112	1.05E-07	0.7366	0.56	0.0718	0.112	1.33E-07	0.9282
0.67	0.1991	0.134	1.15E-07	0.8009	0.67	0.0542	0.134	1.35E-07	0.9458
0.78	0.1316	0.156	1.24E-07	0.8684	0.78	0.0358	0.156	1.38E-07	0.9642
0.89	0.0643	0.178	1.34E-07	0.9357	0.89	0.0175	0.178	1.40E-07	0.9825
1	0.0005	0.2	1.43E-07	0.9995	1	0.0001	0.2	1.43E-07	0.9999
Resultados a 7.5 hrs. de cargado					Resultados a 10 hrs. de cargado				
ρ	θ	r (cm)	C (mol/cm ³)	C/C_{cr}	ρ	θ	r (cm)	C (mol/cm ³)	C/C_{cr}
0	0.0326	0	1.38E-07	0.9674	0	0.0089	0	1.42E-07	0.9911
0.11	0.032	0.022	1.38E-07	0.968	0.11	0.0087	0.022	1.42E-07	0.9913
0.22	0.0303	0.044	1.39E-07	0.9697	0.22	0.0083	0.044	1.42E-07	0.9917
0.33	0.0275	0.066	1.39E-07	0.9725	0.33	0.0075	0.066	1.42E-07	0.9925
0.44	0.0239	0.088	1.40E-07	0.9761	0.44	0.0065	0.088	1.42E-07	0.9935
0.56	0.0196	0.112	1.40E-07	0.9804	0.56	0.0053	0.112	1.42E-07	0.9947
0.67	0.0148	0.134	1.41E-07	0.9852	0.67	0.004	0.134	1.42E-07	0.996
0.78	0.0098	0.156	1.42E-07	0.9902	0.78	0.0027	0.156	1.43E-07	0.9973
0.89	0.0048	0.178	1.42E-07	0.9952	0.89	0.0013	0.178	1.43E-07	0.9987
1	0	0.2	1.43E-07	1	1	0	0.2	1.43E-07	1

Cabe mencionar que se obtuvieron una gran cantidad de datos a partir del programa, sin embargo, solo se anexaron las tablas con los datos que involucran a los tiempos en que se llevaron a cabo los cargados catódicos para la experimentación.

Tabla 5.2 Valores calculados por el programa TRZ para el mayor tiempo de cargado catódico, que fue de 24 hrs.

Resultados a 24 hrs. de cargado				
ρ	θ	r (cm)	C (mol/cm ³)	C/C_{cr}
0	0	0	1.43E-07	1
0.11	0	0.022	1.43E-07	1
0.22	0	0.044	1.43E-07	1
0.33	0	0.066	1.43E-07	1
0.44	0	0.088	1.43E-07	1
0.56	0	0.112	1.43E-07	1
0.67	0	0.134	1.43E-07	1
0.78	0	0.156	1.43E-07	1
0.89	0	0.178	1.43E-07	1
1	0	0.2	1.43E-07	1

También se llevaron a cabo cálculos con el Programa TRZ a tiempos mayores a 10 horas de cargado, debido a que en la bibliografía se encuentran reportados una gran cantidad de experimentos, en los cuales, los tiempos oscilan entre las 24 horas de cargado catódico o más. Sin embargo, se puede observar en la Tabla 5.2 que a un tiempo de cargado de 24 horas, la concentración adimensional toma el valor de la unidad y ya no se ve modificado a tiempos mayores. Esta situación puede observarse incluso a partir de 20 horas de cargado catódico (ver Figura 5.1), ya que a partir de este tiempo y hacia delante, se puede decir que se ha alcanzado el valor de la concentración crítica y θ adquiere un valor de cero, implicando que el valor de la concentración adimensional prevalezca constante.

5.2 Perfiles de concentración

En la Figura 5.1 se muestran los perfiles de concentración de hidrógeno a partir de los valores del radio normalizado y la composición adimensional (C/C_{cr}) a distintos tiempos de cargado catódico. La composición adimensional fue utilizada como un artificio matemático para hacer prevalecer la condición cualitativa del presente trabajo.

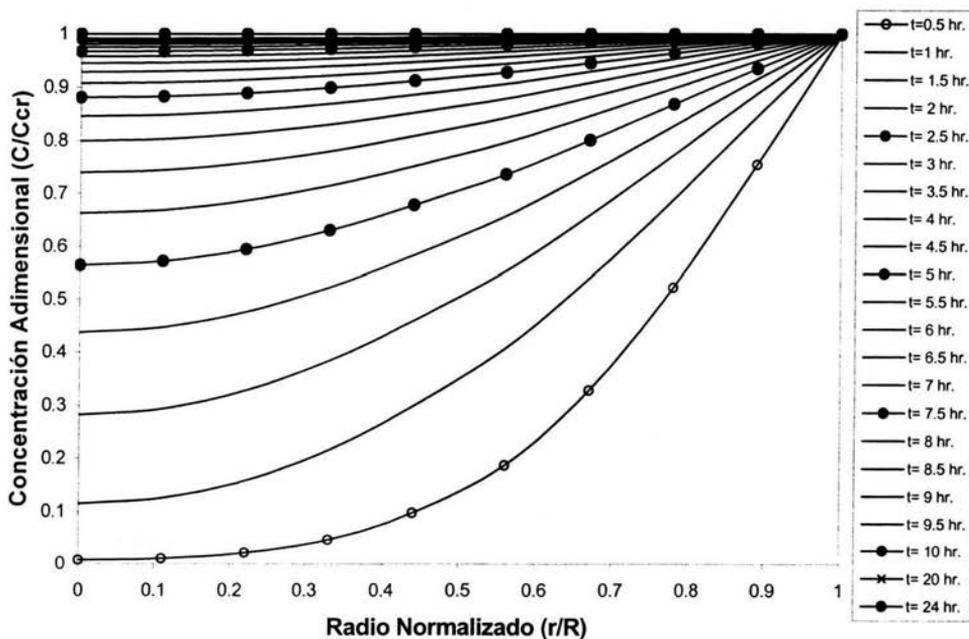


Figura 5.1 Comportamiento difusivo del hidrógeno. Las curvas con puntos marcados corresponden a los tiempos elegidos para la experimentación. Puede notarse que a partir de 20 hrs. de cargado catódico, se ha alcanzado el valor de la Concentración Crítica (C_{cr})

A partir de la figura anterior se seleccionaron los tiempos de 2.5, 5, 7.5, 10 y 24 hrs. Puede observarse que a 0.5 hr. de cargado catódico, el hidrógeno avanza rápidamente al interior de la probeta y que al llegar a un tiempo de 2.5 hr., la concentración adquiere un valor ligeramente mayor al de la mitad de la concentración crítica (C_{cr}). Esto tiene sentido, ya que el hidrógeno es un elemento intersticial con un elevado Coeficiente de Difusión en el acero y su avance por los intersticios del metal se vuelve importante debido al tamaño del átomo. A 5 hr. puede notarse que nos aproximamos a un valor de 0.9 de concentración y a 7.5 y 10 hr. estamos prácticamente en la concentración crítica (C_{cr}).

Cabe señalar que aunque en el presente trabajo se desarrolló un modelo simplificado, los resultados obtenidos son aproximados en orden de magnitud a los reportados en la literatura^{8,11,18,23}. Además de que los perfiles de concentración de hidrógeno presentan un comportamiento conforme al predicho por la solución analítica de un sistema con tales condiciones^{25,26}, dándole validez a estos resultados. Así, con base a la información que nos muestra los perfiles de la Figura 5.1, puede observarse la tendencia de que a un mayor tiempo de cargado catódico, el hidrógeno difundirá al interior de la probeta y en donde es posible que alcance un valor de concentración de átomos de hidrógeno igual al de la concentración crítica, que, como se explico en el Capítulo III, fue supuesto como el valor de la concentración sub-superficial en el acero. Esta absorción de hidrógeno se manifestará de manera importante sobre la superficie de fractura (Sección 5.4), una vez realizados los ensayos de tensión, como una mayor cantidad de zonas con características fractográficas tales como clivaje transgranular (fractura frágil) o

cuasiclivaje (fractura dúctil-frágil), y reduciendo las zonas de coalescencia de poros (fractura dúctil).

Otra herramienta auxiliar con la que se puede hacer manifiesta la presencia del hidrógeno en la probeta, es la curva de esfuerzo – deformación, en la que se puede observar un comportamiento distinto de las propiedades mecánicas, como se verá en la Sección 5.4, tal es el caso de la ductilidad expresada por el porcentaje de reducción de área.

5.3 Perfiles de concentración y microestructuras

Debido a una situación inherente al presente trabajo, se presentó una mezcla de materiales durante la realización del maquinado de las probetas, manifestándose este efecto en las fractografías y en las propiedades mecánicas. Es por esto, que en la figura 5.2 se grafican únicamente los perfiles de concentración de hidrógeno para los tiempos de cargado catódico experimentales y se les asocia su microestructura, en donde las fotografías se tomaron a un aumento de 900x.

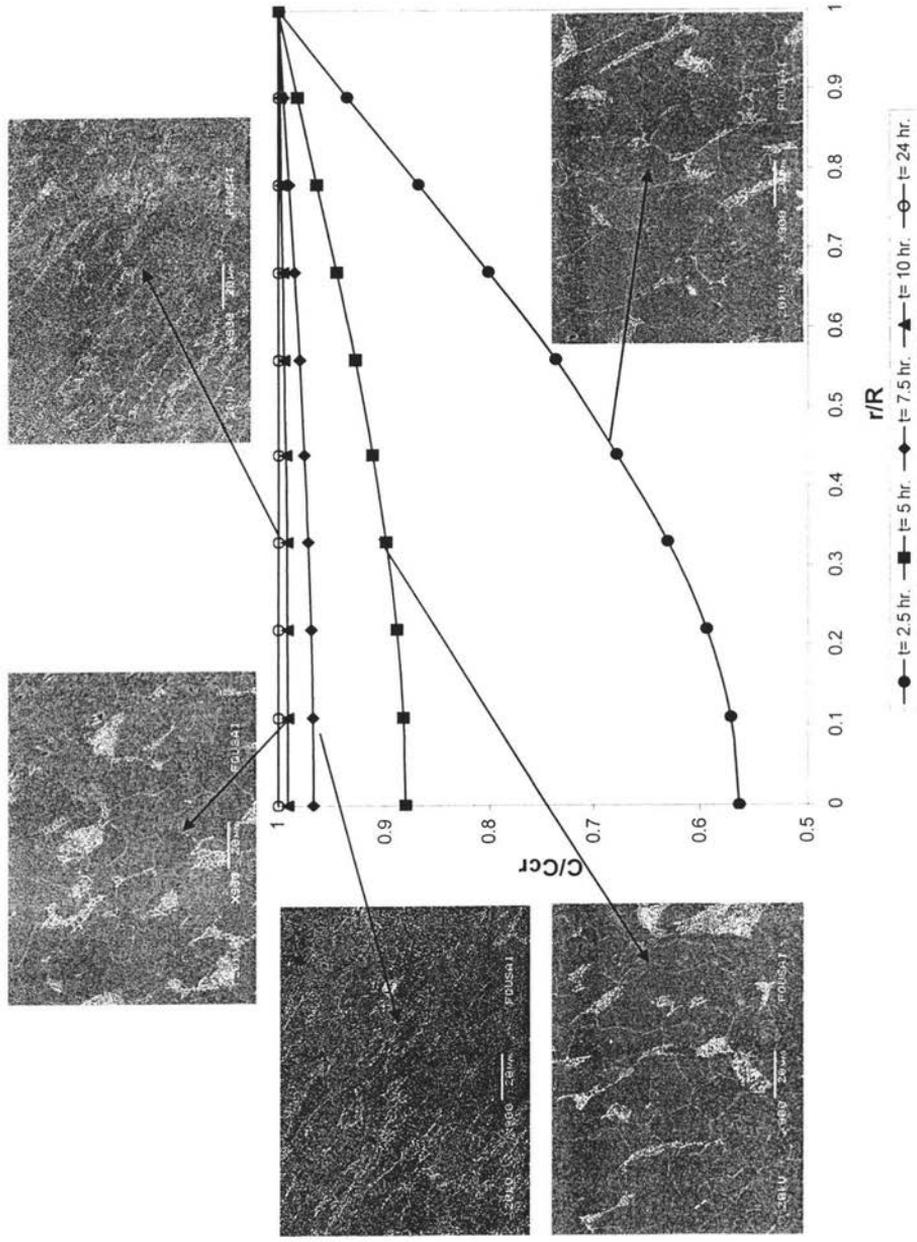


Figura 5.2 Microestructura de las probetas de acero ferrítico AISI 1018 asociadas a su perfil de concentración de hidrógeno.

A partir de la Figura 5.2, se puede decir que la experimentación se llevó a cabo con materiales de distinta microestructura, es decir, la perlita presentó dos tipos de morfología embebidas en la matriz ferrítica: para las probetas de 2.5, 5 y 10 hrs. la perlita no aparece bandeada en dirección del trefilado y tiene un tamaño de grano promedio de $20\ \mu\text{m}$, mientras que para las probetas de 7.5 y 24 hrs. la perlita muestra una morfología bandeda en dirección de la deformación y presenta un tamaño de grano de $14\ \mu\text{m}$, en promedio, correspondiendo con el material de llegada. Por esta razón, las fractografías y las gráficas de esfuerzo – deformación se agruparon a partir de estas dos microestructuras.

5.4 Fractografías

La microestructura de la probeta testigo se presenta en la figura 5.3 y revela un tamaño de grano de $20\ \mu\text{m}$ y una la perlita no bandeada. Por otro lado, en la Figura 5.4 puede observarse un grupo de fractografías donde se muestra la morfología superficial de la probeta testigo que no fue sometida a ningún cargado catódico.

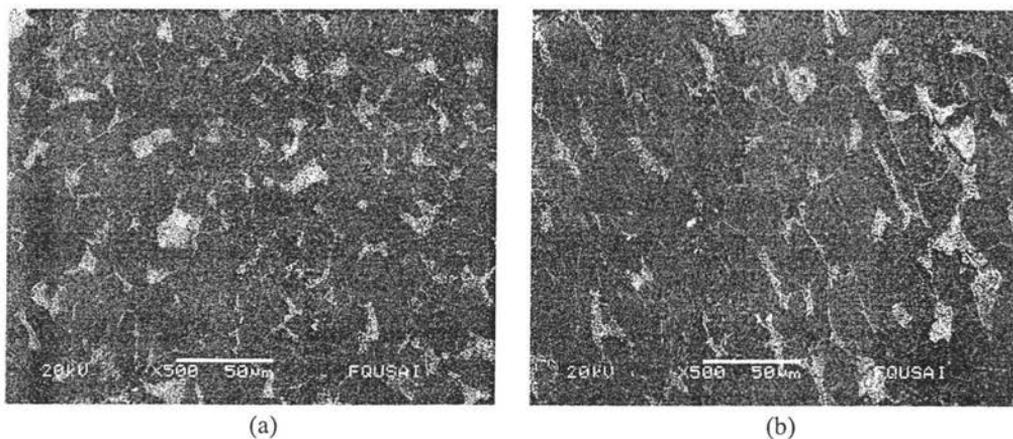


Figura 5.3 Microestructura de la probeta testigo: (a) corte transversal y (b) corte longitudinal. Ambas microestructuras se encuentran a un aumento de 500x

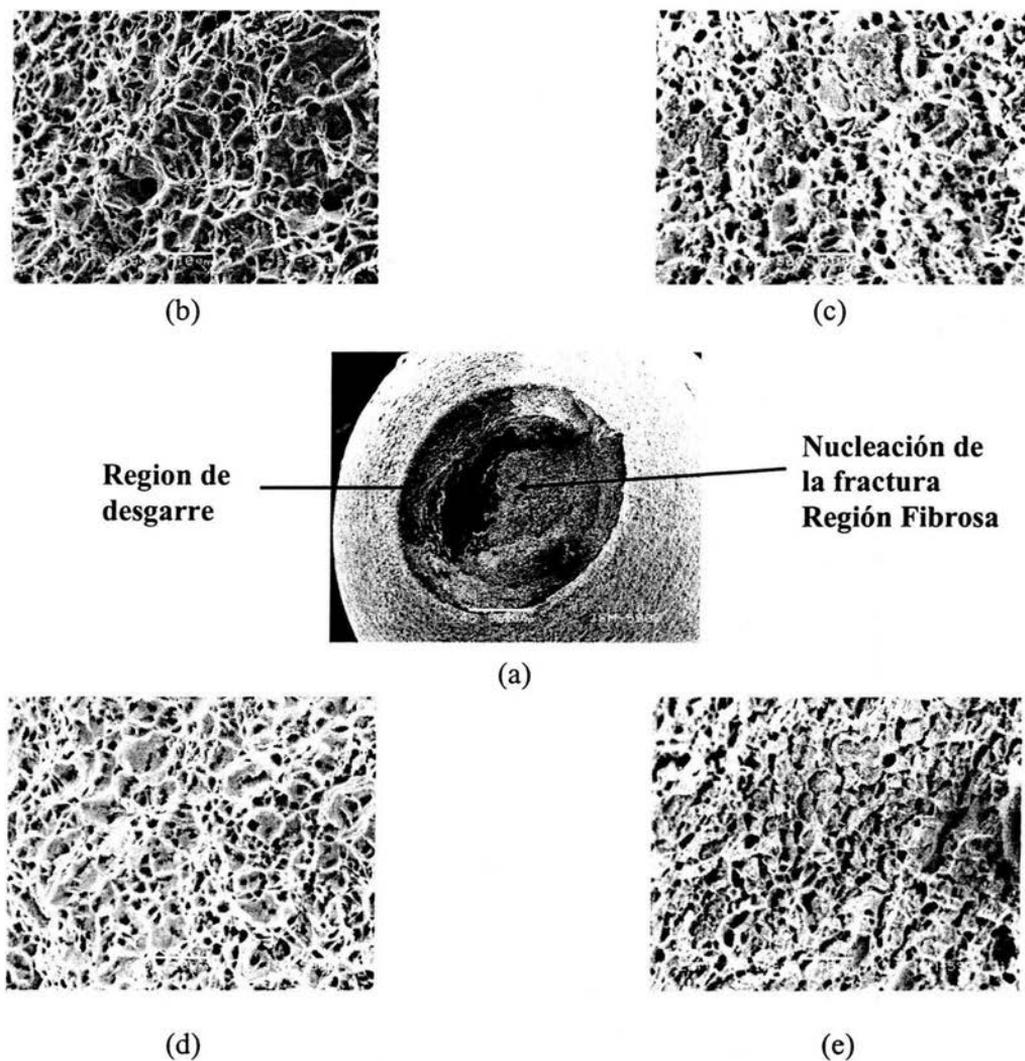
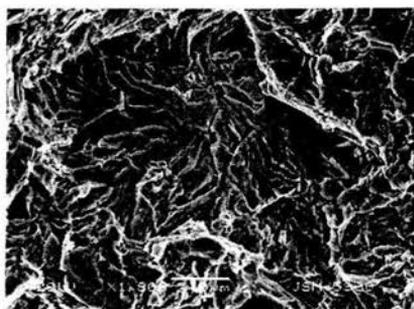


Figura 5.4 Grupo de fractografías de una probeta testigo a dos distintos aumentos sobre la superficie fracturada: (a) 40x, (b) $r/R \approx 0$, (c) $r/R \approx 1/3$, (d) $r/R \approx 2/3$, (e) $r/R \approx 1$, a 1800x

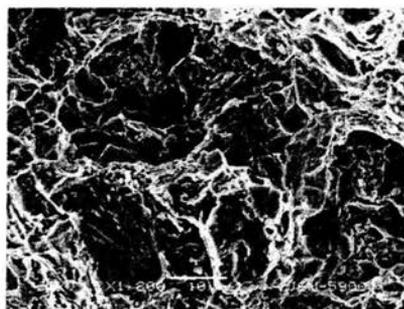
En este grupo de fractografías se nota que en la Figura 5.4(a), la imagen se encuentra a un aumento de 40x y en donde se puede observar la zona central de la probeta como la región donde se origina la fractura junto con una zona de desgarre, que en conjunto son indicativo de una fractura dúctil en probetas experimentales sometidas a un esfuerzo de tensión axial. A mayores aumentos (Figuras 5.4(b), 5.4(c), 5.4(d) y 5.4(e)) se presenta el fenómeno conocido como coalescencia de poros, principal característica de la fractura dúctil, que se atribuye a la gran cantidad de deformación plástica que presenta un material antes de que ocurra la fractura. Es sencillo identificar que los cuatro radios de la probeta fueron zonas propicias de una elevada deformación plástica, implicando la formación de depresiones en la microestructura antecediendo a la coalescencia de poros.

El tamaño de los poros es menor a 10 μm y su forma, debido al esfuerzo de tensión axial, se presenta en forma ovalada o en forma de poros equiaxiales con fronteras de cristal completas. No debe pasarse por alto la presencia de pequeños glóbulos que se encuentran acomodados dentro de los poros y que se conocen como inclusiones, que son compuestos que aparecen en los materiales y que en este acero AISI 1018, se trataron de MnS, según lo indica el análisis puntual realizado con el MEB marca JEOL JSM – 5900LV.

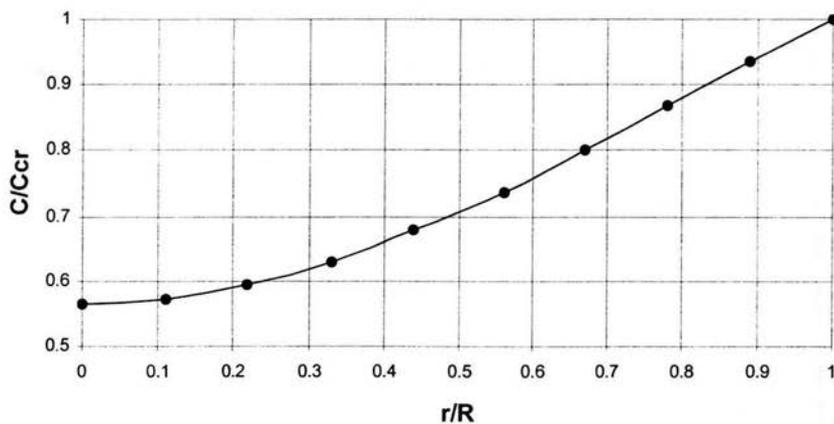
Las Figuras 5.5, 5.6 y 5.7, corresponden a fractografías de probetas con la misma estructura, como se mencionó anteriormente, es por esto, que el análisis se lleva a cabo para este primer grupo de fractografías. En la Figura 5.5(a) se muestra el perfil de concentración de hidrógeno dentro del acero a un tiempo de 2.5 hrs. de cargado catódico. Puede observarse como el hidrógeno avanza de la región sub-superficial con una concentración unitaria, hacia el centro de la probeta por ser una región de menor concentración. Sin embargo, este efecto no puede notarse en la superficie de fractura a los distintos radios definidos (Figura 5.5(b), 5.5(c), 5.5(d) y 5.5(e)), en donde todas las fractografías presentaron una morfología similar. Esto no quiere decir que el hidrógeno no haya causado estragos en la fractura de la probeta, al contrario, su presencia se manifestó de manera significativa en toda la superficie fracturada como grietas que corren de manera perpendicular al esfuerzo aplicado axialmente. Pueden observarse superficies de fractura frágil con un rápido crecimiento de grietas a través de la probeta sometida al esfuerzo de tensión. A pesar de esta morfología, el acero presentó cierta deformación plástica antes de la fractura (Sección 5.5)



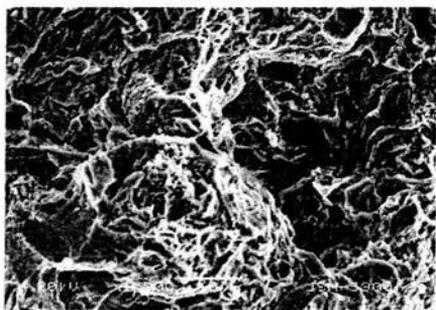
(b)



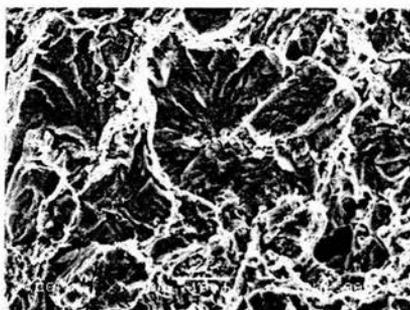
(c)



(a)



(d)



(e)

Figura 5.5 Difusión de hidrógeno a 2.5 hrs. de cargado y fractografías. (a) Perfil de concentración, (b) $r/R \approx 0$, (c) $r/R \approx 1/3$, (d) $r/R \approx 2/3$ y (e) $r/R \approx 1$, a 1800x

Nótese que las fractografías de la Figura 5.5, tienen características de fractura frágil representadas por clivaje transgranular y fractura intergranular, es decir, en los cuatro incisos el clivaje transgranular se presenta sobre planos bien definidos y se propaga a través de los cristales del acero (mecanismo considerado como patrón de río), en donde la fractura cambia de dirección debido a la distinta orientación de los átomos de la celda cristalina. Por otro lado, la fractura intergranular se propaga a través de las fronteras del grano. Cuando se manifiesta una combinación de estos modos de fractura se le llama Ruptura o Fractura Decohesiva.

Una vez que se ha alcanzado un tiempo de cargado catódico de 5hrs. (Figura 5.6(a)), el gradiente de concentración disminuye considerablemente, debido a que la concentración adimensional adquiere un valor cercano a 0.9. La consecuencia de este comportamiento difusivo del hidrógeno no se hizo esperar, ya que la fractura del acero presentó las características superficiales que más se relacionan con la fragilización por hidrógeno, es decir, un modo de fractura conocido como cuasiclivaje (Figura 5.6(b), 5.6(c), 5.6(d) y 5.6(e)) En los cuatro radios establecidos aparece este modo de fractura que se asemeja al clivaje transgranular, debido a que también aparecen facetas o caras planas, pero de un tamaño más pequeño y sin estar bien definidos. Puede decirse que se observan como poros poco profundos mostrando una apariencia de “casuela” o roseta. La base de la “casuela” o roseta la podemos asociar con las facetas lisas y planas, separadas por delgadas regiones de desgarre dúctil. Estas facetas son asociadas con los sitios de iniciación de grietas por hidrógeno, los cuales pueden contener algún tipo de sulfuro de manganeso u otro tipo de inclusión.

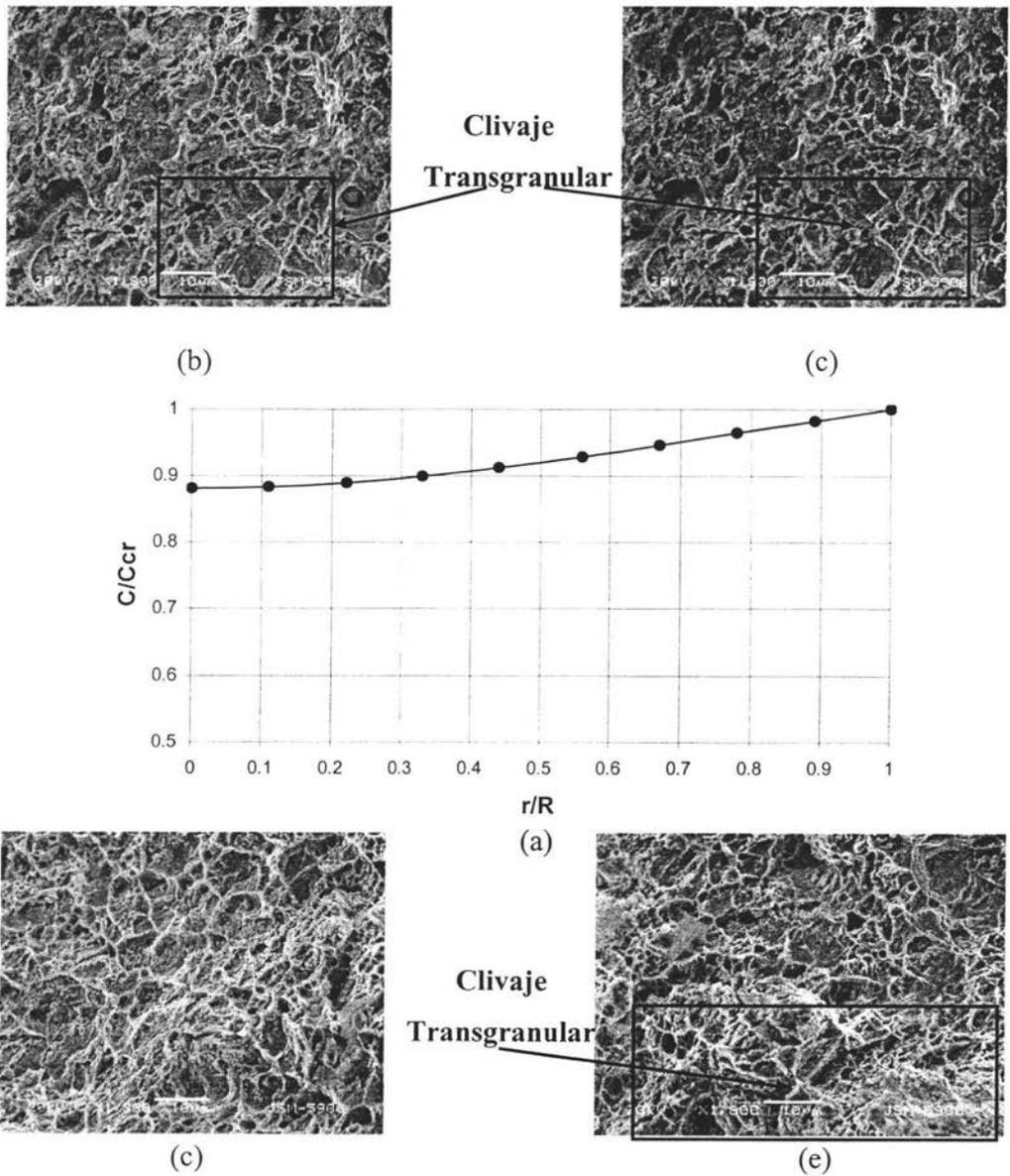


Figura 5.6 Difusión de hidrógeno a 5 hrs. de cargado y fractografías (a) Perfil de concentración, (b) $r/R \approx 0$, (c) $r/R \approx 1/3$, (d) $r/R \approx 2/3$ y (e) $r/R \approx 1$, a 1800x

En las Figuras 5.6(b) y 5.6(c) puede observarse, en la parte inferior derecha de la fractografía, una zona de clivaje transgranular con el patrón de río, y el resto de la fractografía manifiesta el cuasiclivaje con algunas inclusiones. La figura 5.6(d) refleja un modo de fractura de cuasiclivaje de manera total y la Figura 5.6(e) presenta clivaje transgranular en la parte central e inferior derecha de la fractografía con el mecanismo de patrón de río en combinación con desgarramiento dúctil en el resto de la figura. Al observar el comportamiento fractográfico a los distintos radios de la probeta, notamos que la morfología de la superficie no sigue un efecto fragilizante conforme a los valores de concentración de hidrógeno a esos respectivos radios; es decir, el modo de fractura cambia con respecto a la probeta testigo pero de manera heterogénea, sin seguir el patrón establecido por el perfil de concentración de hidrógeno a ese tiempo de cargado catódico, el cual fue de 5 hrs.

Cuando la probeta fue cargada con hidrógeno durante un tiempo de 10 hrs, el perfil de concentración indica que el hidrógeno en la probeta ha alcanzado prácticamente el valor de la concentración crítica (Figura 5.7(a)) Esto es, la curva establece un valor de concentración crítica aproximadamente igual en todos los radios a lo largo de la probeta, sin embargo, la morfología superficial indica marcadas diferencias que, aunque si proyectan características a las de la probeta testigo sin hidrógeno, dan cabida a la inconsistencia entre el perfil y la fractografía.

El radio ubicado en el centro de la probeta (Figura 5.7(b)) presentó una fractografía que muestra un modo fractura de clivaje transgranular y patrón de río sobre planos bien definidos en la parte superior derecha. En el resto de la figura se presenta el mecanismo de coalescencia de poros pequeños. La Figura 5.7(c) correspondiente a $1/3$ de la probeta, presenta un modo de fractura distinto a todos los anteriores, en donde los poros coalescen de forma alargada y los bordes no se encuentran completos, dándole a la fractografía la apariencia de desgarre con los bordes apuntando en dirección del esfuerzo de tensión aplicado. Esta característica de desgarre en los bordes del poro, se hace más notoria a un radio de $2/3$, ya que se observa una mayor cantidad de poros alargados con sus respectivos bordes separados (Figura 5.7(d)) En un radio cercano a la superficie (Figura 5.7(e)) la coalescencia de poros con borde definido es casi total, excepto en una pequeña zona de la fractografía en la parte superior derecha. En esta última se nota un grupo de facetas con planos semidefinidos o cuasiclivaje.

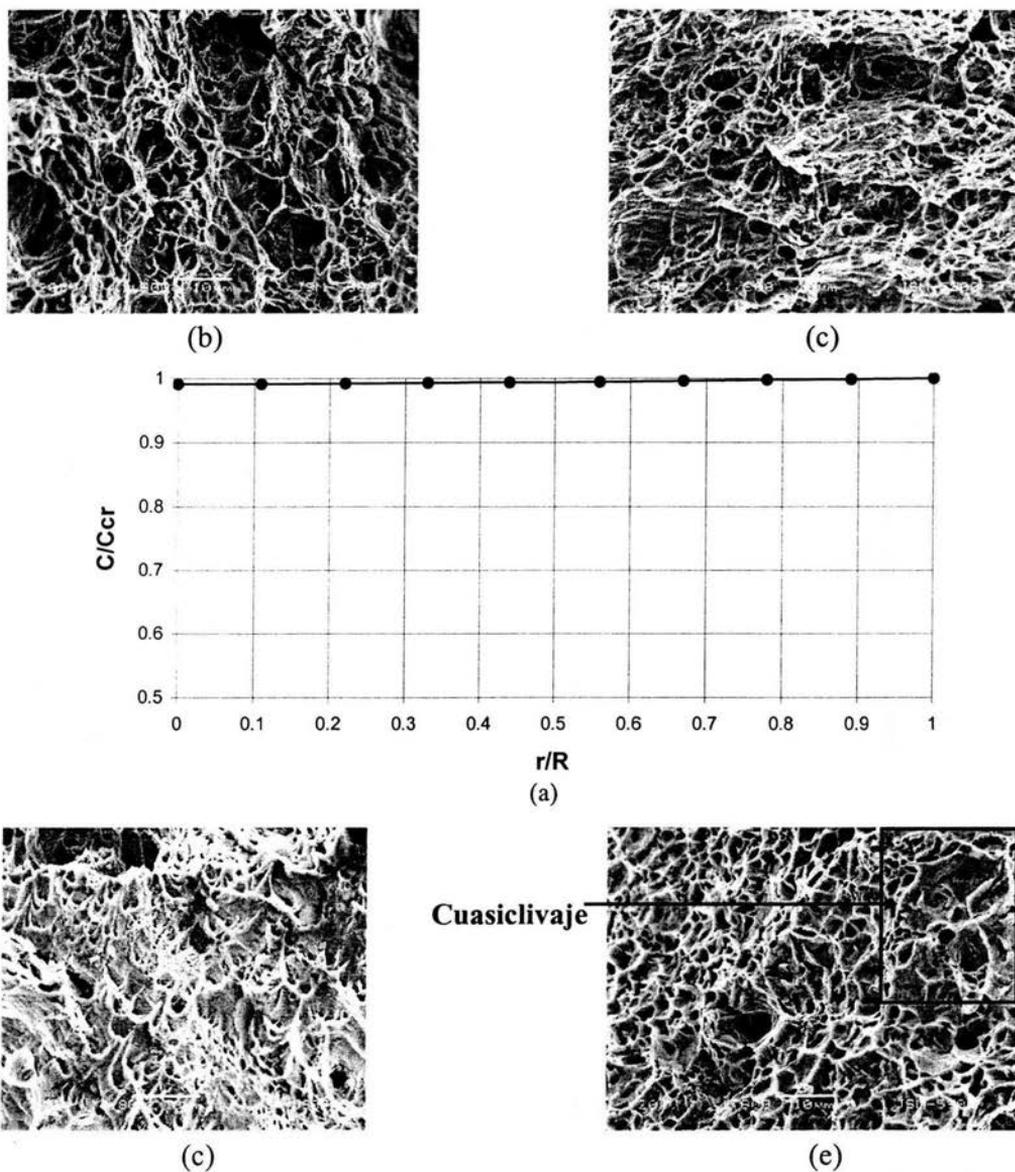


Figura 5.7 Difusión de hidrógeno a 10 hrs. de cargado y fractografías. (a) Perfil de concentración, (b) $r/R \approx 0$, (c) $r/R \approx 1/3$, (d) $r/R \approx 2/3$ y (e) $r/R \approx 1$, a 1800x

Pasando a las probetas con el otro tipo de estructura (perlita bandeada), se agruparon las fractografías en las Figuras 5.8 y 5.9, correspondientes a los tiempos de 7.5 y de 24 hrs. de cargado, respectivamente. La inconsistencia entre el perfil de concentración de hidrógeno y las fractografías vuelve a aparecer de manera representativa en la probeta cargada a 7.5 hrs. (Figura 5.8) Ahora, el efecto del proceso difusivo del hidrógeno aparentemente no se manifiesta sobre la superficie de fractura, salvo en la fractografía 5.8(d), en donde aparece una pequeña zona de cuasiclivaje en la parte superior izquierda, encontrándose en un radio aproximado a $2/3$ del radio total.

La figura 5.8(a) muestra un indicativo de la alta movilidad del hidrógeno, desde la región superficial hasta el centro de la probeta, sin embargo, en cada uno de los radios de la misma prevalece la condición de una elevada deformación plástica antes de que el esfuerzo de tensión llegue al punto de ruptura, manifestándose nuevamente como una coalescencia de poros. Esta coalescencia de poros puede notarse ligeramente distinta a las fractografías anteriores, en que el tamaño del poro adquiere una menor dimensión y con una forma cónica más marcada (Figura 5.8(b), 5.8(c) y 5.8(e))

La figura 5.9(a) representa el perfil de concentración de hidrógeno para un tiempo de cargado de 24 hrs. Bajo estas condiciones, la probeta presenta una concentración de hidrógeno igual al de la concentración crítica en todos los radios establecidos de manera teórica en el interior de la probeta. Esto no quiere decir que a este tiempo se haya saturado de hidrógeno la probeta experimental, más sin embargo el transporte de masa a estos valores de concentración si se manifestó en los aspectos fractográficos.

La inconsistencia de los perfiles de concentración y la fractografía de las figuras anteriores, se disipa a este tiempo de cargado, ya que las características en la superficie de fractura fueron prácticamente las mismas en todos los radios de la probeta. Esto puede observarse en las Figuras 5.9(b), 5.9(c), 5.9(d) y 5.9(e), en donde el cuasiclivaje es representado por poros con un fondo plano (cazuelas o rosetas) con bordes de comportamiento dúctil. Estas son un indicativo de que el hidrógeno monoatómico se ubicó en alguna inclusión, límite de grano o algún defecto cristalino, y posteriormente reaccionó con otro átomo de hidrógeno formando moléculas de hidrógeno gaseoso e incrementando de manera extrema la presión en el interior del metal, liberándose ésta al momento de agrietarse y propiciando que los poros coalescan sobre pseudo-planos.

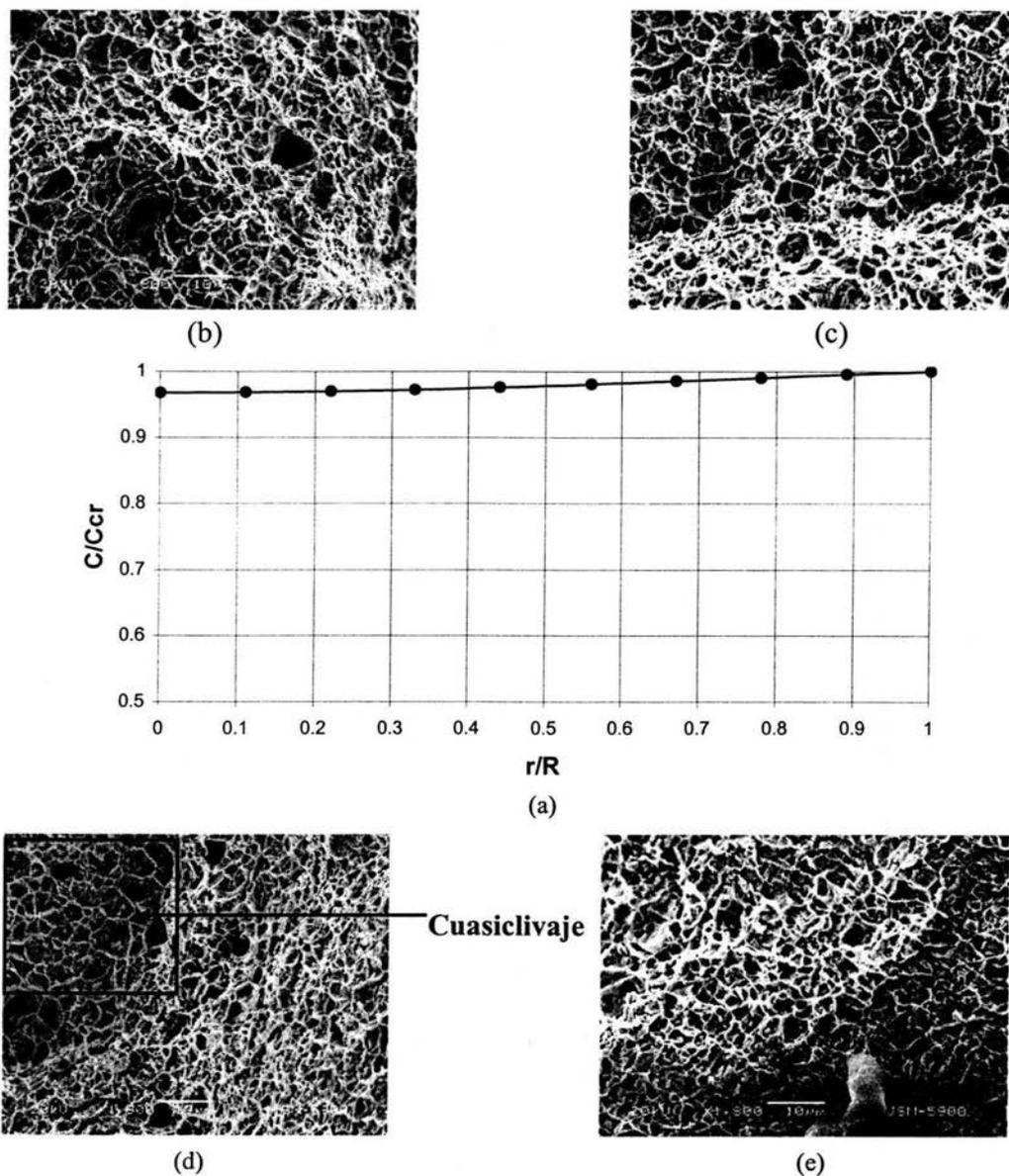
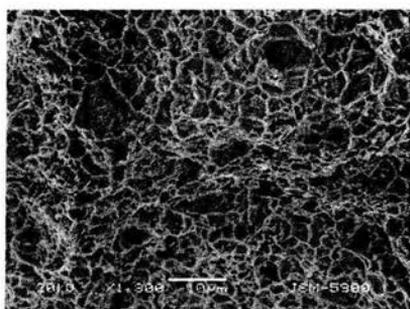
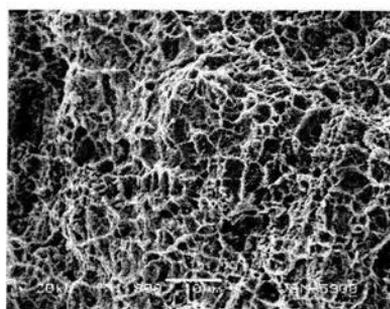


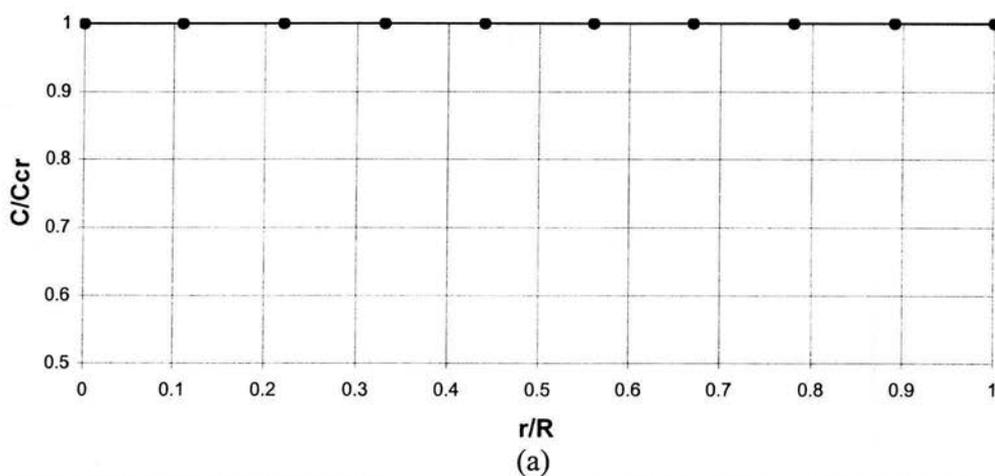
Figura 5.8 Difusión de hidrógeno a 7.5 hrs. de cargado y fractografías. (a) Perfil de concentración, (b) $r/R \approx 0$, (c) $r/R \approx 1/3$, (d) $r/R \approx 2/3$ y (e) $r/R \approx 1$, a 1800x



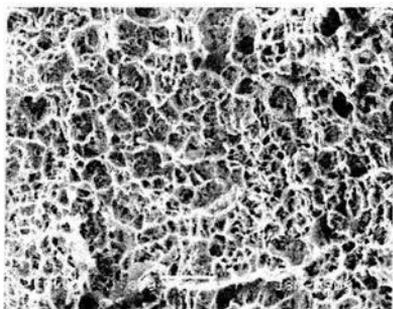
(b)



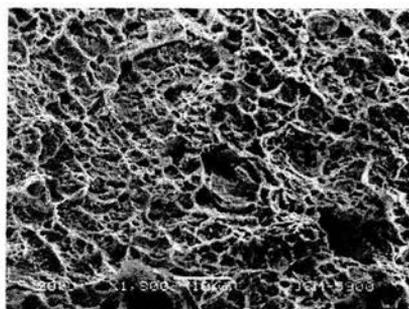
(c)



(a)



(d)



(e)

Figura 5.9 Difusión de hidrógeno a 24 hrs. de cargado catódico y fractografías (a) Perfil de concentración, (b) $r/R \approx 0$, (c) $r/R \approx 1/3$, (d) $r/R \approx 2/3$ y (e) $r/R \approx 1$, a 1800x.

El cuasiclivaje puede observarse como una manifestación diferente en el diagrama esfuerzo – deformación, afectando principalmente las propiedades mecánicas como la resistencia a la tracción y/o el porcentaje de reducción de área. Esto se analizará en la sección 5.5

Una vez realizado el análisis superficial con las microfotografías y debido a la inconsistencia del modo de fractura de cada una de las superficies, provocado por las diferentes estructuras, también se agrupó un conjunto de fractografías a mayores aumentos para distinguir algunas características de cada probeta experimental (Figura 5.10) Los incisos (a), (b), (c) y (e) de esta figura, corresponden a la microestructura con un tamaño de grano de $20\mu\text{m}$ y con la perlita sin deformación. Por otro lado, los incisos (d) y (f) corresponden a la microestructura con perlita bandeada y de un tamaño de grano menor, aproximadamente de $14\mu\text{m}$.

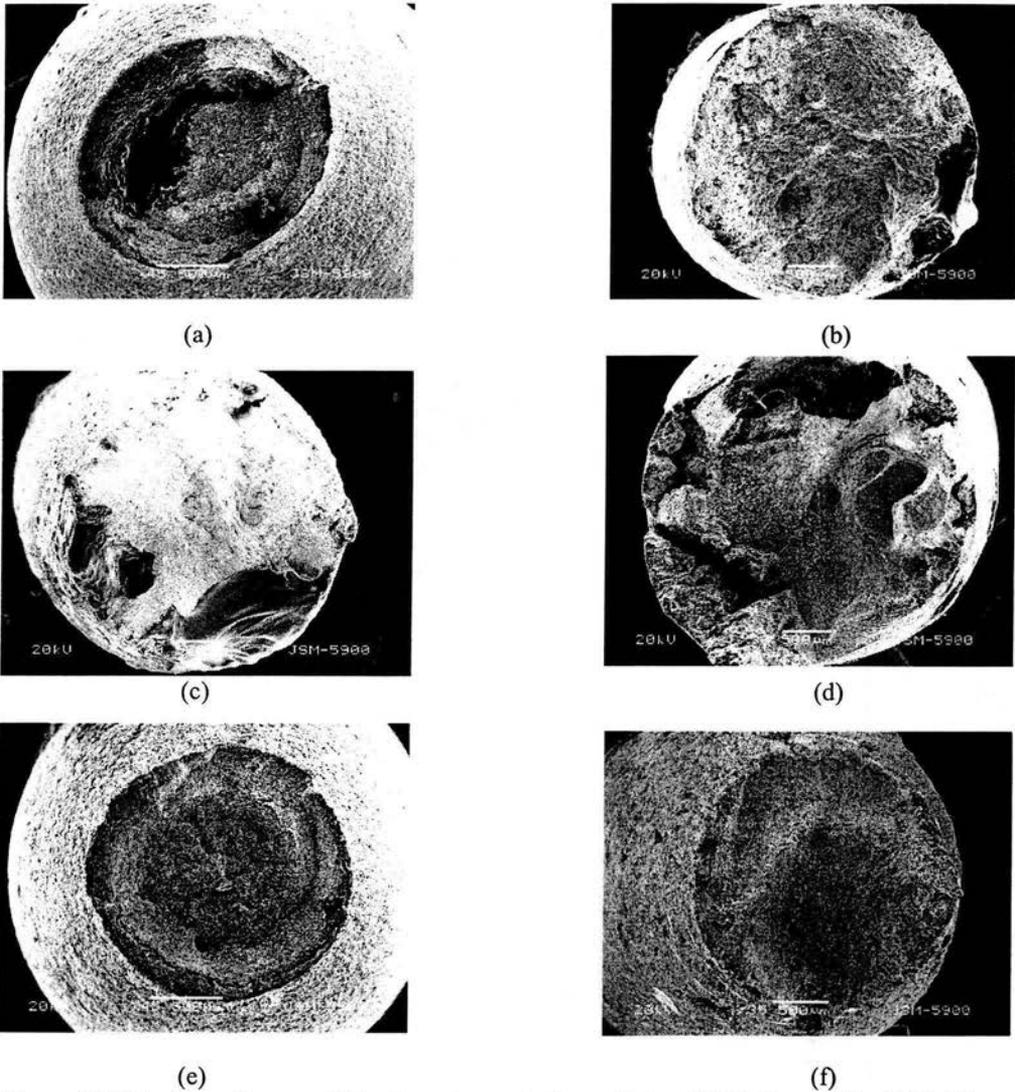
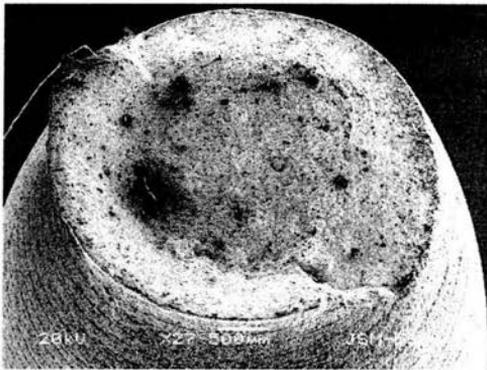


Figura 5.10 Fractografías completas de cada una de las probetas: (a) Testigo a 40x, (b) 2.5 hrs a 30x, (c) 5 hrs a 30x, (d) 10 hrs a 30x, (e) 7.5 hrs a 30x y (f) 24 hrs a 45x. Los incisos (a), (b), (c) y (d) corresponden a una estructura ferrítica – perlítica con un tamaño de grano de $20\mu\text{m}$. Los incisos (e) y (f) presentaron una estructura ferrítica – perlítica, con esta última bandeada en dirección de la deformación y con un tamaño de grado de $14\mu\text{m}$

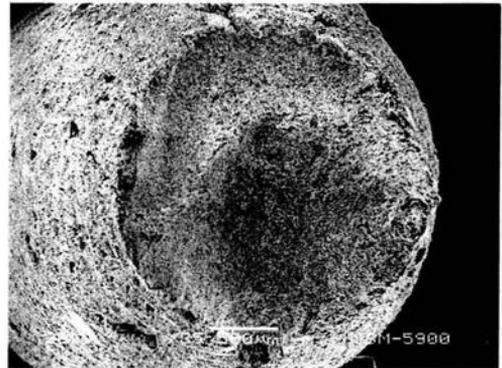
Cuando se llevan a cabo ensayos de tensión axial en probetas experimentales, la nucleación de la fractura toma lugar en el centro de la probeta y se propaga al exterior de la misma; en este caso, se puede decir que la grieta principal ocurre en toda la superficie de fractura. Esto no siempre es así, ya que la presencia de un entalle o de residuos de corrosión en la probeta, pueden ser el origen a partir del cual inicia la fractura. Sin embargo, esto no se presentó en ninguno de los experimentos.

Por otro lado, en las Figuras 5.8(b), 5.8(c) y 5.8(d), se pueden observar características superficiales similares, con fracturas prácticamente planas mostrando ligeros rasgos dúctiles y que en general, domina la zona de propagación de la grieta. Comparando estas características con respecto a la probeta testigo (Figura 5.8(a)), también es notoria una considerable reducción en la longitud de la estricción, la cual se asocia a la zona radial o región de nucleación de la grieta. De la anterior observación se deduce que la presencia de hidrógeno en el acero promueve la aceleración de la nucleación y por lo tanto la propagación de la grieta, conduciendo a una fractura prematura de la probeta. Las figuras 5.8(e) y 5.8(f) corresponden a los tiempos de cargado de 7.5 y 24 hrs. respectivamente. En estas fractografías la nucleación también es del centro hacia el exterior de la probeta, pero se aprecia una considerable extensión de la estricción, dándole una morfología que se asemeja a la fractura dúctil, pero no tan marcada como en el caso de la probeta testigo. Es importante mencionar que la probeta de 24 hrs. de cargado no presentó la morfología en la superficie de fractura con un mayor efecto fragilizante del hidrógeno, por lo que fue necesario repetir la prueba para verificar si existió

algún error en la realización de la misma. Sin embargo, como puede verse en la Figura 5.9, el comportamiento fractográfico de la segunda prueba de 24 hrs. de cargado fue muy similar, apreciándose una extensión de formación del cuello (estricción) importante y con la aparición de grietas secundarias a un costado de la probeta. Como se mencionó en la parte experimental, las pruebas de cargado se realizaron por duplicado.



(a)



(b)



(c)

Figura 5.11 Comparación de las superficies de fractura entre las probetas cargadas por un tiempo de 24 hrs: (a) Prueba 1 a 27x, (b) Prueba 2 a 35x, y (c) Probeta Testigo a 45x. Ambas probetas pueden distinguirse de la Testigo por la aparición de grietas secundarias en las zonas laterales.

5.5 Efecto del hidrógeno sobre el comportamiento mecánico

La Figura 5.11 muestra las curvas de esfuerzo – deformación, ensayadas a una rapidez de deformación de 10^{-5} seg^{-1} . y correspondientes a los tiempos de cargado catódico de 2.5, 5, 10 hrs. además de la correspondiente a la probeta testigo. Este conjunto de curvas, también se agrupa por ser el mismo material. En esta gráfica el eje vertical representa el esfuerzo de tensión aplicado, mientras que los valores de la deformación se muestran en el eje horizontal. Por supuesto, la curva de la probeta testigo manifiesta la mayor resistencia a la tracción (470 MPa) con respecto a las probetas cargadas con hidrógeno, es decir, el máximo esfuerzo nominal al que estas probetas de acero AISI 1018 puede ser sometido, mostrando un punto de cedencia cercano a 400 MPa y con un punto de ruptura superior a los 200 MPa. La curva correspondiente a un tiempo de cargado de 2.5 hrs. muestra una considerable pérdida de resistencia a la tracción, oscilando entre un valor cercano a los 350 MPa, además de que la zona de deformación plástica tiene comienzo a un esfuerzo de 220 MPa. Es importante mencionar que la tenacidad de la probeta disminuye y el esfuerzo de ruptura también es retrazado a un valor de 340 MPa, comparado con el de la probeta testigo.

En el caso de la probeta cargada a 5 hrs. su curva de esfuerzo – deformación presenta una resistencia a la tracción y punto de cedencia similares a la curva de 2.5 hrs. de cargado, pero la tenacidad se reduce considerablemente y el punto de rotura también se retrasa alrededor de 100 MPa con respecto a la probeta sin cargar. El comportamiento de la probeta cargada a 10 hr. cambia de manera abrupta con respecto a los tiempos de cargado, comenzando por que el acero presentó una

resistencia a la tracción de 450 MPa, diferenciándose por 20 MPa de la probeta Testigo. Sin embargo, la deformación plástica es la más reducida de todas las probetas, con un punto de rotura ligeramente mayor a 350 MPa. En este caso, el hidrógeno se manifiesta propiciando una fractura prematura del acero y reduciendo su capacidad de deformación.

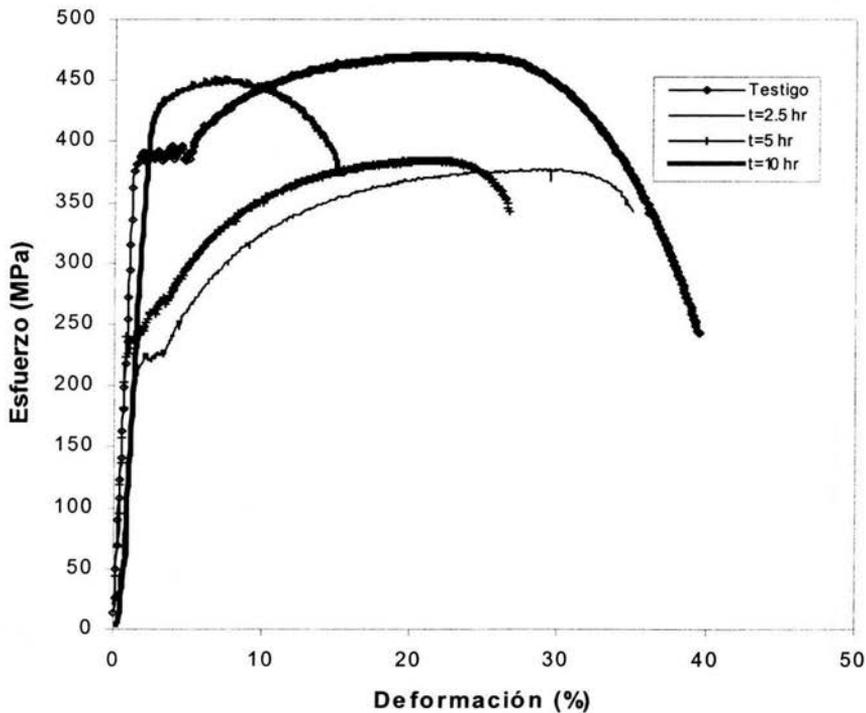


Figura 5.12 Efecto del hidrógeno sobre la curva esfuerzo – deformación para un mismo material

Para el material utilizado en las probetas de 7.5 y 24 hrs. las curvas de esfuerzo – deformación se presentan en la Figura 5.12, esto para comparar el efecto del

hidrógeno sobre sus propiedades mecánicas. Se observa que a 7.5 hrs. de cargado, el hidrógeno modifica el comportamiento de la curva esfuerzo – deformación de manera distinta a los dos primeros tiempos sin seguir alguna tendencia. Esto es, la curva presenta un punto de cedencia aminorado con un valor de 175 MPa, además de un punto de rotura también bajo (150 MPa), más sin embargo también presenta la más baja resistencia a la tracción de 300 MPa con el mayor porcentaje de deformación plástica antes de fracturarse, llegando a un valor de 50%. Podemos decir que el hidrógeno en esta probeta le dio al material la característica de una baja resistencia mecánica sin afectar su capacidad de ser deformable.

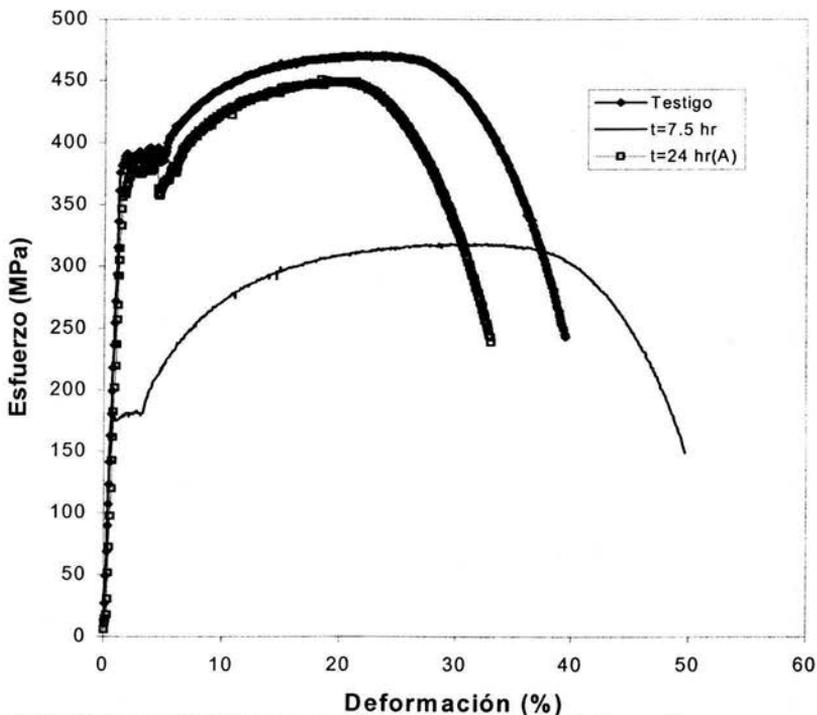


Figura 5.13 Efecto del hidrógeno sobre la curva esfuerzo – deformación que corresponden a las probetas de 7.5 y 24 hrs. de cargado.

Es importante mencionar que las probetas cargadas a 2.5, 5 y 10 hrs. presentaron una característica semejante que corresponde a la cantidad de esfuerzo entre la resistencia a la tracción y el punto de ruptura. Para el caso de las probetas de 2.5 y 5 hrs esta diferencia de esfuerzo es de 50 MPa y para 10 hrs. de 100 MPa, en donde a estos valores les corresponde sus respectivos porcentajes de deformación como indicativos de una deformación de estricción considerablemente pequeña. Esto corrobora el aspecto fractográfico de esas probetas, que se mostró en las figuras 5.8(b), 5.8(c) y 5.8(e) y se discutió en la Sección 5. Un parámetro representativo de este comportamiento dúctil, es el porcentaje de Reducción de área, que se discutirá más adelante en esta sección con la Figura 5.

Por otro lado, a mayor tiempo de cargado con la probeta de 24 hrs., el efecto del hidrógeno sobre el acero es representativo en el esfuerzo de tracción y punto de cedencia, cuyos valores son de 440 y 370 MPa, respectivamente, ya que los disminuye con respecto a la probeta sin hidrógeno. Aunque la tenacidad del material también se reduce, esta probeta no presenta las propiedades más aminoradas en comparación con la probeta sometida a un tiempo de cargado menor, tal es el caso de la probeta de 7.5 hrs. de cargado. Nótese que ambas probetas presentan una zona de formación de la estricción bastante considerable, marcada desde el punto de inicio de la misma hasta el punto de rotura, en donde las Figuras 5.8(d) y 5.8(f) hacen notoria esta característica.

La variación de la ductilidad, se manifiesta en un parámetro conocido como reducción de área, el cual se muestra en la Figura 5.13 para las probetas con microestructura ferrítica – perlítica no bandeada.

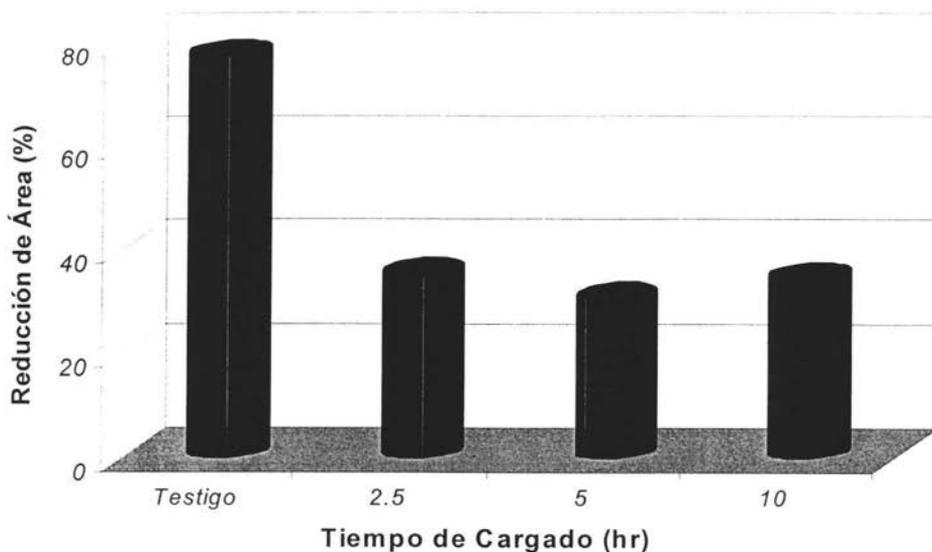


Figura 5.14 Variación de la ductilidad para cada tiempo de cargado catódico en probetas donde la estructura perlítica no está bandeada. Se observa una considerable pérdida de ductilidad a estos tiempos.

Caso contrario ocurre con las probetas de 2.5, 5 y 10 hrs. en donde la aparición de la estricción no es visible macroscopicamente, ya que los porcentajes de reducción de área van desde 30% a 35% y son indicativos de una apariencia de fractura frágil, como lo demostraron sus fractografías (Figura 5.8)

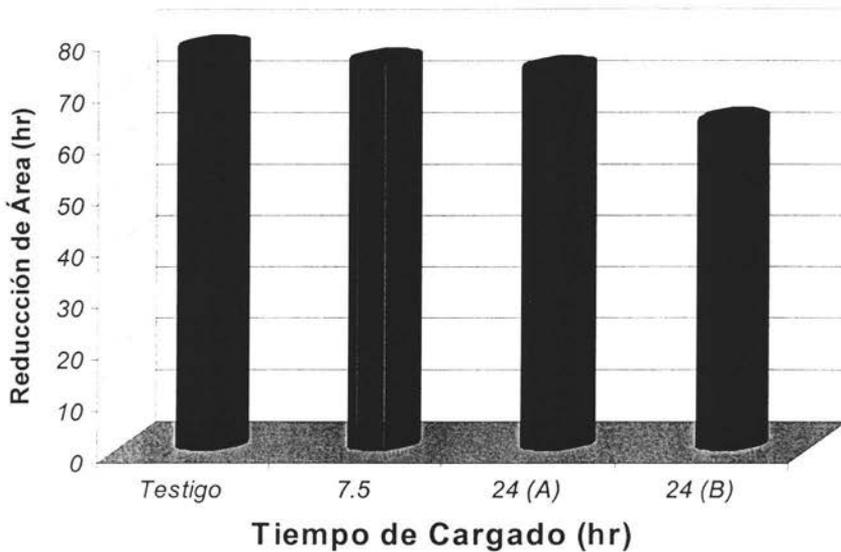


Figura 5.15 Efecto del hidrógeno sobre la ductilidad para las probetas de 7.5 y 24 hrs. de cargado. Para estas probetas con estructura perlítica bandeada, la pérdida de ductilidad fue mínima como efecto del hidrógeno en el material.

Es evidente que la probeta testigo presenta la mayor ductilidad, seguida por la probeta de 7.5 hrs. y las probetas de 24 hrs. Este porcentaje de reducción de área se manifestó en la formación del cuello o estricción de manera importante hasta llegar al esfuerzo de fractura, en donde la extensión de esta estricción presentó una magnitud considerable.

Nótese una marcada diferencia entre ambas estructuras, en donde la probeta experimental muestra un tamaño de grano mayor al del material de llegada. Además, las fases presentes se encuentran distribuidas de manera distinta, ya que en la microestructura de la probeta la perlita se encuentra como fase dispersa o parte de ella esta bandeada pero de una manera casi imperceptible; caso contrario con la microestructura de las barras originales, ya que la perlita se encuentra totalmente bandeada en dirección de la deformación al momento de realizar el trefilado. Por lo tanto, siendo estructuras diferentes, las propiedades también serán diferentes.

Dada esta situación, suponemos la posibilidad de que el hidrógeno precipite de manera distinta sobre la interface perlita – matriz ferrítica y que a partir de la cual, forme los poros o grietas. Estas grietas pueden crecer por clivaje bajo la presión interna del hidrógeno, hasta que cierta longitud de inestabilidad sea alcanzada y se presente la falla.

CAPITULO VI

CONCLUSIONES

- Para hacer factible el conocimiento de una relación cualitativa entre la concentración de hidrógeno presente en el interior del acero ferrítico AISI 1018 y su modo de fractura se deben considerar de forma más aproximada los siguientes parámetros:
 - i) El valor de la Concentración de Hidrógeno en la región sub-superficial y que se introdujo en el programa TRZ (C_{cr}), es una condición a la frontera con un orden de incertidumbre significativo y que se manifiesta en las características superficiales de la fractura.
 - ii) El Coeficiente de Difusión de Hidrógeno que se utilizó, fue un dato cuyo valor corresponde a la fase ferrítica en donde no se considera cómo la fase perlítica de este acero, que aunque es mínima, tiene incidencia sobre la magnitud de este coeficiente.
 - iii) El modelo no considera el efecto de las inclusiones embebidas en el material, ya que en la interface inclusión – matriz ferrítica, es posible que se presente un atrapamiento de átomos de hidrógeno que no permita su difusión al interior de la probeta.
 - iv) El tiempo de espera entre la finalización del cargado catódico y el ensayo de tensión se procuró que fuera el mismo, sin embargo, suponemos que cierta alteración de este parámetro hace propicio algún efecto sobre la superficie de fractura así como en el comportamiento mecánico.

- v) Los radios que se definieron sobre la superficie de fractura de las probetas, también presentan un rango de incertidumbre a pesar de haberse definido e identificado con ayuda del Microscopio Electrónico de Barrido. Esto se debe a la deformación o microdeformación que mostraron las probetas al momento de fracturarse.
- Los ensayos mecánicos de tensión sobre los aceros previamente cargados con hidrógeno, permitieron establecer algunos de los efectos que ocasiona la absorción de hidrógeno sobre las propiedades mecánicas del Acero Ferrítico AISI 1018. Se encontró que para una estructura ferrítica – perlítica no bandeada, a los distintos tiempos de cargado catódico la absorción del hidrógeno fue diferente mostrando una tendencia poco marcada, manifestándose como una disminución de la deformación en términos de la reducción de área. Caso contrario ocurre para una estructura ferrítica – perlítica bandeada, en donde el hidrógeno no provoca una pérdida de ductilidad, mas bien se hace manifiesto al reducir la resistencia a la tracción del acero.
 - El efecto del hidrógeno sobre el modo de fractura, a pesar de no seguir el patrón marcado por el perfil de concentración, calculado previamente por el programa TRZ, se muestra como una transición de coalescencia de poros a clivaje transgranular o cuasiclivaje, siendo indicativos de su efecto fragilizante.

BIBLIOGRAFÍA.

1. J. D. Verhoeven, "Fundamentos de Metalurgia Física", Editorial Limusa, 1ª Edición 1987.
2. B.S. Bokstein, "Diffusion in Metals", Ed. Mir, Moscu 1980.
3. Blanca Estela Torres Campos, "Aplicación de un Modelo de Transferencia de Masa al proceso de Carburización", Tesis de Licenciatura 1995, Facultad de Química.
4. In-Gyu Park and Anthony W. Tompson, "Hydrogen-Assisted Ductile Fracture in Spheroidized 1520 Steel: Part I. Axisymmetric Tension", Metallurgical Transactions A, Vol. 21, February 1990, pp. 465-477.
5. Hector Eduardo Napoles Huerta, "La Fragilización del Acero AISI 1018 inducida por el proceso de reducción de Hidrógeno", Tesis de Licenciatura 2001, Facultad de Química.
6. www.materialsengineer.com
7. M.H. Abd Elhamid, B.G. Ateya and H.W. Pickering, "Determination of the Rate Constants of Hydrogen Absorption into Metals", Journal of the Electrochemical Society, Vol. 147, No. 8, May 2000. pp. 2259-2963.
8. John O'M Bockris and Amulya K.N. Reddy, "Modern Electrochemistry", Vol. 2, Editorial Reverté, 2ª Edición, 1970.
9. American Society for Metals, "Hydrogen Damage Failures", Metals Handbook 9ª Ed, Vol. 11, Failure Analysis and Prevention, , Metals Park, Ohio 1986. pp. 246-251.
10. B.A. Kolachev, "Hydrogen in Metals and Alloys", Metals Science and Heat Treatment, Vol. 41, Nov. 1999, pp. 93-99.

11. Kumkum Banerjee and U.K. Chatterjee, "Hydrogen Permeation and Hydrogen Content under Cathodic Charging in HSLA 80 and HSLA 100 Steels", *Scripta Materialia*, Vol. 44, Ago. 2000, pp. 231-216.
12. J.P. Hirth, "Effects of Hydrogen the Propieties of Iron and Steel", *Metallurgical Transactions A*, Vol 11A, June 1980 , pp. 861-878.
13. D. D. Macdonald, "The Electrolyte-Iron Interface", *Hydrogen Degradation of Ferrous Alloys*, Noyes Publications 1985, pp.78-112.
14. A. J. Bard and L. R. Faulkner, "Electrochemical Methods. Fundamental and Aplications", John Wiley and Sons, INC, 2^a ed, 2000.
15. I. Rubistein, M. Dekker, "Physical Electrochemistry. Principles, Methods and Aplications", INC, 1995.
16. T. Zakroczymski., "Entry of Hydrogen into Iron Alloys from Liquid Phase", *Hydrogen Degradation of Ferrous Alloys*, Noyes Publications 1985, pp. 215-249.
17. ASTM G148-97, "Standard Practice for Evaluation of Hydrogen Uptake, Permeation and Transport in Metals by an Electrochemical Technique", American Society for Testing and Materials, Philadelphia 1998.
18. M..A.V. Devanathan and Z. Stachurski, "The Mechanism of Hydrogen Evolution on Iron in Acid Solutions by Determination of Permeation Rates", *Journal of Electrochemical Society*, Vol. 111, No 5, May 1964, pp. 619-623.
19. J.O'M. Bockris, J. McBreen and L. Nanis, "The Hydrogen Evolution Kinetics and Hydrogen Entry into α -Iron", *Journal of Electrochemical Society*, Vol. 112, No 10, Oct 1965, pp. 1025-1031.

BIBLIOGRAFÍA

- 20.J. McBreen, L. Nanis and W. Beck, "A Method of the Permeation Rate of Hydrogen Through Metal Membranes", Journal of Electrochemical Society, Vol. 113, No 11, Nov 1966, pp. 1218-1222.
21. www.eng.vt.edu/eng/materials/classes
- 22.N. Bellomo and L. Preziosi, "Modelling Mathematical Methods and Scientific Computation", CRC Mathematical Modelling Series, 1ª Edición 1995.
- 23.A. Prinyadarshi and R. Balasubramaniam, "On Critical Hydrogen Concentration for Hydrogen Embrittlement of Fe3Al", Material Science, Vol. 24, No. 5, Oct 2001, pp. 559-562.
- 24.R.B. Bird, W.E. Stewart and E.N. Lighfoot, "Fenómenos de Transporte", Ed. Reverte, 2ª Edición, 1978.
- 25.D.R. Poirier and G.H. Geiger, "Transport Phenomena in Materials Processing", TMS Publication, 1994.
- 26.J. Crank, "The Mathematics of Difussion", Second Edition, Oxford Science Publications, 1975.

La solución para el recubrimiento de las probetas de Acero Ferrítico AISI 1018 se preparó con un litro de agua destilada, adicionando 112g de NaCN y agitando hasta alcanzar una disolución completa, posteriormente se adicionaron 12g de NaOH continuando con la agitación. En seguida, se calentó la disolución a una temperatura de 30 °C hasta que fuese homogénea y al final se adicionaron 32g de CdO, manteniendo una agitación constante hasta alcanzar nuevamente la homogeneidad.