



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR

Tesis Doctor en Ciencia y Tecnología de los
Materiales

Estudio de la interacción del hidrógeno y del carbono en
interfaces de aleaciones de uso industrial

César Armando Lanz

BAHÍA BLANCA

ARGENTINA

2012

PREFACIO

Esta Tesis se presenta como parte de los requisitos para optar al grado académico de Doctor en Ciencia y Tecnología de los Materiales, de la Universidad Nacional del Sur y no ha sido presentada previamente para la obtención de otro título en esta Universidad u otra. La misma contiene los resultados obtenidos en investigaciones llevadas a cabo en el laboratorio de Metalurgia dependiente del Departamento de Ingeniería y el Departamento de Física, durante el período comprendido entre el 17 de Noviembre de 2009 y el 12 de Diciembre de 2012, bajo la dirección de la Dra. Sandra Isabel Simonetti, docente de la Universidad Nacional del Sur, Profesora Adjunta de la Facultad Regional Bahía Blanca de la Universidad Tecnológica Nacional, Investigadora Adjunta del CONICET y la co-dirección de la Dra. Graciela Brizuela, Prof. Asociada de la Universidad Nacional del Sur e investigadora Independiente del CONICET.

Diciembre de 2012

César A Lanz

Departamento de Física-Departamento de Ingeniería

UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR
Secretaría General de Posgrado y Educación Continua

La presente tesis ha sido aprobada el/...../....., mereciendo la calificación de(.....)

Agradecimientos

Deseo expresar mi agradecimiento a la Universidad Nacional del Sur de Bahía Blanca por haberme brindado la posibilidad de realizar el presente trabajo a través de su apoyo institucional, a los integrantes del Departamento de ingeniería como el Dr. Alberto Picasso, el Ing. Aldo Garófoli, el Ing. Lucio Iurman y a el Ing. Daniel Ziegler; a los integrantes del Departamento de Física, Dra. Graciela Brizuela (co-directora) y muy especialmente por su invaluable apoyo a la Dra. Sandra Isabel Simonetti por haber dirigido este trabajo de Tesis.

César A Lanz

A mi esposa María Celeste y a mis hijos María del Rosario, María de los Milagros y Justo.

Resumen

En esta tesis se han utilizado métodos teóricos y experimentales para estudiar las interacciones del carbono y del hidrógeno con el hierro puro, aceros y aleaciones hierro-níquel y hierro-níquel-cromo, generadas durante los fenómenos de carburización y fragilización por hidrógeno. La muestra de acero 1.25Cr 1Mo 0.25V envejecido luego de 4000 horas de servicio a 600 °C y 168 Mpa, presentó un precipitado fino de carburos en la ferrita tanto en el interior como en los bordes de grano. Se observó además la esferoidización de los carburos. El análisis cuantitativo demostró que los elementos C, Cr y Mo se encuentran en una mayor proporción en los carburos, mientras que el V se encuentra solo presente en la composición de los carburos. Los cálculos teóricos realizados demostraron que los enlaces metálicos vecinos al carbono se ven afectados luego de la localización de la impureza. Debido a la presencia del carbono el enlace Fe-Fe se debilita un 43 %. Este debilitamiento podría relacionarse con el proceso de fragilización producido durante el fenómeno de carburización. Se analizó mediante cálculos teóricos a nivel DFT la adsorción de CO sobre una superficie FeNi(111). Se observó que las interacciones Ni-C y Fe-C provocan un debilitamiento del 15% en el enlace metálico, lo que se conoce generalmente como fragilización por decohesión de la matriz metálica. Mediante una combinación de estudios microestructurales y modelización atomística se estudió un acero HK-40 usado en tubos de horno de craqueo. Se observaron carburos más grandes en la matriz del acero envejecido comparados con los carburos del material "as cast". Asimismo se observaron cavidades y microfisuras en bordes de granos, indicativo de que este material

podría presentar daños por creep. Los cálculos teóricos mostraron la influencia del C en los átomos vecinos más cercanos de Ni, Fe y Cr y el debilitamiento del enlace metálico como consecuencia de las nuevas interacciones C-Ni, Fe-C y C-Cr. Cálculos teóricos para el estudio un cluster $\text{Fe}_{55}\text{Cr}_{25}\text{Ni}_{20}$ con vacancias, revelaron las interacciones electrónicas más importantes y la unión química con el hidrógeno. Los átomos de H quedan atrapados en la zona de la vacancia formando asociaciones de varias impurezas o complejos lineales vacancia-hidrógenos como eventuales precursores de la formación de una grieta. Se observó una transferencia de carga a los átomos de H desde los átomos vecinos más cercanos de Fe, Cr y Ni. La fuerza de los enlaces metálicos vecinos más próximos a los átomos de H disminuye, evidenciándose un rol muy importante de los átomos de Cr en el proceso de fragilización. Además se detectó una interacción H-H de carácter débil que se podría considerar un precursor de la formación de una posible burbuja de H_2 en cavidades y defectos abiertos. Estos hechos son indicativos en parte de la iniciación del mecanismo de la corrosión bajo tensión (SCC).

Abstract

Theoretical and experimental methods have been used to study carbon and hydrogen interactions in pure iron, steels, iron-nickel and iron-nickel-chromium alloys. 1.25Cr 1Mo 0.25V annealed samples after 4000 h service at 600 °C and 168 MPa showed a fine carbide precipitation inside and in grain boundaries in pure ferrite phase. A carbide spheroidization was also detected. Initial quantitative chemical analysis established that C, Cr and Mo are the main components of carbides. Theoretical calculations proved that metal-metal bonds nearest neighbor to carbon are modified when the interstitial atom is located. The Fe-Fe bond strength decreases 43 %. This bond weakening could be the reason for fragilization during carburization. Density Functional Theory calculations (DFT) was used to analyze the CO adsorption in FeNi(111) surface. The Ni-C and Fe-C interaction generates a weakening of about 15% of the metallic bond. This phenomenon is known as decohesion of the metallic matrix. A combination of microstructural and atomistic modeling in HK-40 steel was performed in used cracking pipes. The annealed material present more developed carbides than the as cast material. Void and micro-cracks on grain boundaries were also observed which in an indication of creep damage in this material. Theoretical calculation described the influence of C on the nearest neighbors Ni, Fe and Cr, the weakening of the metallic bond and the develop of the new C-Ni, Fe-C and C-Cr interactions. Finally theoretical calculation in $\text{Fe}_{55}\text{Cr}_{25}\text{Ni}_{20}$ cluster with vacancies reveals these sites as H-trapping sites. Hydrogen impurity becomes associated forming linear vacancy-hydrogen complexes that could be initial steps in crack propagation. A charge transfer from the Fe, Cr and Ni atoms to H was also computed. Again the metal-metal

bond is deteriorated, being important the role of Cr. A weak H-H interaction is also predicted and could be related with H₂ bubble precursors in voids and more open defects. This fact could be referred to the stress corrosion cracking mechanism (SCC).

Certifico que fueron incluidos los cambios y las correcciones sugeridas por los jurados.

Dr. Sandra .I. Simonetti
Directora de tesis

Introducción general

Cierto tipo de degradación que sufren los aceros estaría vinculada con las interacciones que éstos experimentan con las impurezas presentes en la matriz. El objetivo de esta tesis es estudiar mediante métodos teóricos y experimentales las interacciones del carbono y del hidrógeno con el hierro puro, aceros, y aleaciones metálicas hierro-níquel y hierro-níquel-cromo.

La carburización masiva del material puede ocurrir en componentes metálicos debido a las condiciones de operación. Los cambios que ocurren en la microestructura resultan en casos severos de fragilización del material que conducen a la pérdida de sus propiedades mecánicas. Por otro lado, para numerosos metales y aleaciones, las interacciones hidrógeno-metal controlan fuertemente los mecanismos de fragilización por hidrógeno y de corrosión bajo tensión.

En el Capítulo I se plantea el problema de la carburización y fragilización de los aceros, se describen brevemente los principales defectos que presentan los sólidos, se comentan los aspectos generales de la interacción del carbono e hidrógeno con los materiales y se realiza una revisión bibliográfica sobre el tema.

En el Capítulo II se realiza una descripción de la metodología de cálculo teóricos empleada y se analizan las bases del método ASED (Superposición Atómica y Deslocalización Electrónica), del método SIESTA (*Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms*), y los métodos experimentales empleados de microscopía óptica, electrónica de barrido (SEM) y micro-análisis por dispersión de energías de Rayos-X (EDAX).

En el Capítulo III se analizan los cambios producidos en la microestructura del acero 1.25Cr 1Mo 0.25V luego de un proceso de carburización. Se comparan muestras del material virgen y del material envejecido, proveniente de una carcasa tubular de turbina instalada en una planta de energía, luego de 4000 horas de servicio a 600 °C y 168 Mpa. Las muestras vírgenes se analizaron mediante microscopía óptica, análisis espectrométrico y microscopía SEM. Similar procedimiento se llevó a cabo para las muestras luego del servicio.

En el Capítulo IV se analiza la adsorción de la molécula de CO sobre una superficie FeNi(111) mediante cálculos teóricos efectuados con el programa SIESTA. Se propusieron diferentes configuraciones iniciales para determinar el sitio preferencial de adsorción y la distancia molécula superficie correspondiente.

En el Capítulo V con el objetivo de contribuir al entendimiento del mecanismo de corrosión bajo tensión de las aleaciones hierro-níquel expuestas a altas temperaturas, se realiza un análisis que combina la caracterización microestructural y modelización atomística. Se compararan muestras de acero HK-40, una de material virgen (*as Cast*) y otra muestra tomada de los tubos del horno de craqueo instalado en una planta petroquímica, los cuales funcionaron durante 30.000 horas a una temperatura entre 800°C y 1150 °C. Los cálculos teóricos realizados colaboraron para comprender mejor los cambios en la estructura electrónica de la aleación y el enlace químico en el proceso de carburización. Se relacionan la formación de carburos y la generación de microfisuras debidas al debilitamiento del enlace metálico.

En el Capítulo VI los cálculos teóricos contribuyeron a interpretar los cambios en la estructura electrónica del cluster $\text{Fe}_{55}\text{Cr}_{25}\text{Ni}_{20}$ y la unión química luego de la adsorción de hidrógeno. Se analizó la ocupación múltiple de hidrógeno en la zona de la vacancia y la posibilidad de interacción H-H. Los resultados se analizaron en relación con los mecanismos de fragilización por decohesión y de corrosión localizada bajo tensión (SCC).

INDICE GENERAL

INTRODUCCIÓN GENERAL	ix	
I. ESTUDIO DE LOS FENOMENOS DE FRAGILIZACION POR HIDROGENO Y CARBURIZACION EN ALEACIONES DE USO INDUSTRIAL	1	
1.1	Introducción	1
1.2	Descripción de las estructuras cristalinas en metales y aleaciones	3
1.2.1	Celda cúbica simple (SC)	4
1.2.2	Celda cúbica centrada en el cuerpo (BCC)	4
1.2.3.	Celda Cúbica Centrada en las caras (FCC)	6
1.2.4	Celda hexagonal compacta (HCP)	7
1.3	Sitios intersticiales en las estructuras cristalinas de los metales y aleac.	8
1.3.1	Sitios intersticiales en la estructura FCC	8
1.3.2.	Sitios intersticiales en la estructura BCC	10
1.3.3	Sitios intersticiales en la estructura HCP	12
1.4	Defectos e imperfecciones en estructuras cristalinas de los materiales	13
1.4.1	Defectos puntuales	14
1.4.1.1	Vacancias de átomos	14
1.4.1.2	Átomos intersticiales	16
1.4.1.3	Átomo sustitucional	17
1.4.2	Defectos reticulares	18
1.5	Hierro y aleaciones hierro-carbono	19
1.5.1	Hierro	19
1.5.2	Estados alotrópicos del hierro	20
1.5.3	Aleaciones con base hierro	21
1.5.4	Aleaciones hierro-carbono	22
1.5.5	Constituyentes de los aceros	25
1.5.6	Constituyentes principales de los aceros a elevadas temperaturas	27
1.5.7	Aceros aleados	30
1.5.8	Efecto de los elementos de aleación sobre las prop.mec.de los aceros	32
1.5.9	Influencia de los elementos de aleación sobre la ferrita	33
1.5.10	Efecto de los elementos de aleación en la austenita	36
1.5.11	Efecto de los elementos de aleación en la martensita	36
1.5.12	Aceros microaleados	39
1.6	Captura de intersticiales	40
1.7	Absorción de impurezas	42
1.8	Interacción metal-hidrógeno	43
1.9	Interacción metal - carbono	63
II. METODOS TEORICOS y METODOS EXPERIMENTALES	85	
2.1	Introducción	85
2.2	Métodos teóricos	87
2.2.1	Teoría de Hückel Extendido y Método ASED	88
2.2.1.1	Teoría de Hückel extendido (EHT)	88
2.2.1.2	Modificaciones del método ASED	92

2.2.2	Análisis poblacional de Mulliken	93
2.2.3	Matriz de Carga	96
2.2.4	Densidad de Estados (DOS)	97
2.2.5	Extensión de la teoría de EH a sistemas extendidos	99
2.2.5.1	Construcción del Hamiltoniano y de la Matriz de Solapamiento	100
2.2.5.2	Puntos k	103
2.2.6	Cálculo del nivel de Fermi, Matriz de Carga, Dens. de Est. y COOP	105
2.2.7	Programas de cálculo y parámetros utilizados en los sistemas estudiados	107
2.2.8	Código SIESTA	109
2.3	Métodos Experimentales	111
2.3.1	Preparación de las muestras	112
2.3.2	Determinación de la composición	115
2.3.3	Microscopía óptica	116
2.3.4	Microscopía electrónica de barrido (SEM)	118
2.3.5	Micro-análisis por dispersión de energías de Rayos-X (EDAX)	120
III. CARBURIZACION DEL ACERO 1.25Cr-1Mo-0.25V:		126
ESTUDIO DE LA MICROESTRUCTURA		
3.1.	Introducción	126
3.2.	Estudio experimental	128
3.3	Estudio computacional	134
3.4.	Conclusiones	138
IV. ADSORCION DE MONOXIDO DE CARBONO EN SUPERFICIE HIERRO HIERRO NIQUEL: ESTUDIO COMPUTACIONAL DE LA ESTRUCTURA ELECTRONICA Y EL ENLACE QUIMICO		141
4.1.	Introducción	141
4.2.	Resultados y discusión	145
4.2.1.	Cálculos de la estructura geométrica	145
4.2.2.	Cálculos de la estructura electrónica	148
4.3.	Conclusiones	158
V. CARBURIZACION INTERNA DE UNA ALEACION INDUSTRIAL HK 40: ESTUDIO EXPERIMENTAL Y COMPUTACIONAL		161
5.1	Introducción	161
5.2	Estudio experimental	165
5.3.	Modelado Químico –Cuántico Computacional	169
5.4	Conclusiones	175
VI. FRAGILIZACION POR HIDROGENO DE UNA ALEACION Fe-Cr-Ni: ANALISIS DE LOS PROCESOS FISICOS Y QUIMICOS EN LA ETAPA INICIAL DEL PROCESO DE CORROSION BAJO TENSION		179
6.1.	Introducción	180
6.2.	Método de cálculo y modelo	183
6.3.	Resultados y discusión	184
6.4	Conclusiones	197

VII. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS	201
VIII. PUBLICACIONES REALIZADAS	203
8.1 Revistas y actas c/ referato.	203
8.2 Presentaciones a congresos.	203

CAPITULO I

ESTUDIO DE LOS FENOMENOS DE FRAGILIZACION POR HIDROGENO Y CARBURIZACION EN ALEACIONES DE USO INDUSTRIAL

1.1 Introducción

Ciertos componentes de equipos instalados en Industrias químicas, petroquímicas y en centrales termoeléctricas por ciclos de vapor, que son construidos con aleaciones metálicas de Fe, Cr y Ni, manifiestan durante su servicio un estado de degradación, en muchos casos severos, por estar expuestos a elevadas temperaturas, tensiones mecánicas y a atmósferas agresivas (en algunos casos corrosivas). Dichas atmósferas contienen en su composición, elementos o compuestos gaseosos reactivos, como CO, O₂, H₂, CO₂, C₂H₂, H₂O, CH₄, que pueden llegar a producir en estas aleaciones metálicas, entre otros fenómenos, casos severos de carburización y/o fragilización por hidrógeno .

La severidad del fenómeno de carburización está gobernado por los niveles de carbono (actividad), la presencia del oxígeno en la composición de la atmósfera gaseosa (en contacto con las aleaciones), el nivel de temperatura y , desde ya la composición de estas aleaciones.

El carbono, debido a su gran reactividad, se deposita en el material y posteriormente difunde al interior, en donde puede permanecer en solución, o

bien precipitar en forma de carburos. Los carburos poseen un parámetro de red diferente al de la matriz, introducen distorsiones y esfuerzos que afectan a la cohesión de los bordes de grano, que llevan a la deformación de la microestructura, ocurriendo a veces su desprendimiento de la matriz, provocando una disminución en el espesor de dicho componente. Luego sufre la rotura o falla, debido a que la carga normal de servicio excede la posibilidad de su resistencia mecánica.

La fragilización por hidrógeno (FPH) es un fenómeno que altera la mayoría de las propiedades mecánicas del material y puede llevar a la rotura catastrófica del componente. La FPH está gobernada por el contenido de hidrógeno, la presencia de tensiones mecánicas y la microestructura del material.

La microestructura juega un rol muy importante en la difusión e inclusión del hidrógeno y del carbono en materiales como los aceros y las aleaciones metálicas. Dichos fenómenos están relacionados fundamentalmente con la presencia de defectos en la red que entorpecen la difusión de estos elementos en el material. Estos defectos son sitios en los que se acumulan las especies de hidrógeno y carbono disminuyendo su difusividad.

Como naturalmente existen distintos defectos en la microestructura del material, tales como dislocaciones, bordes de grano, fallas de apilamiento, inclusiones, interfases entre matriz-precipitado, defectos puntuales, etc., o cualquier elemento que introduzca deformación en la red, ellos pueden comportarse como sitios de atrapamiento para el hidrógeno y el carbono.

Dado que la adsorción y atrapamiento del H y el C en el material puede afectar el comportamiento mecánico del mismo, debe contemplarse que de producirse variaciones en la composición química del material y/o aplicarse tratamientos termomecánicos, ellos pueden causar diferencias en la concentración de los defectos y así modificar la velocidad de difusión del hidrógeno y del carbono.

1.2 Descripción de las estructuras cristalinas en metales y aleaciones

En un material sólido el arreglo u ordenamiento de los átomos que lo conforman tiene un rol muy importante en la determinación de su microestructura y de sus propiedades. Esta característica no es compartida por los líquidos y los gases, en los cuales los átomos se distribuyen aleatoriamente en el espacio y no obedecen ningún orden en particular.

Se verifica que en los metales, en algunos materiales cerámicos y en los polímeros, el arreglo o disposición de los átomos presenta un ordenamiento general de largo alcance relativamente uniforme. Este ordenamiento atómico forma un patrón reticular periódico que en Ciencia de Materiales se llama red espacial.

La estructura cristalina de un material se refiere a la forma, tamaño y ordenamiento atómico en el interior de la red. Las retículas de la red pueden tener una de siete formas llamadas estructuras o sistemas cristalinos: cúbico (el más sencillo), tetragonal, ortorrómbico, hexagonal, romboédrico, monoclinico y triclinico. La celda unitaria representa la menor subdivisión de una red espacial, la cual tiene la simetría total del cristal. Así una estructura

cristalina está formada por la unión de las distintas celdas unitarias, las cuales son idénticas.

Existen catorce tipos de celdas unitarias, las que se agrupan en los siete sistemas cristalinos antes mencionados. Un número determinado de átomos (representados como puntos de la red o nodos) definen a cada una de las celdas unitarias [1,2].

1.2.1 Celda cúbica simple (SC)

Para esta celda cúbica se verifica que en cada una de los vértices existe un nodo, el cual está compartido por otras siete celdas unitarias vecinas y adyacentes, así solamente le corresponde a una celda en particular $\frac{1}{8}$ de átomo en cada vértice. En una celda cúbica unitaria que posee ocho vértices, si multiplicamos $\frac{1}{8}$ de átomo por 8 (numero de vértices de una celda cúbica), se obtiene como resultado la unidad. De esta forma la celda unitaria cúbica simple (SC) contiene un átomo.

En la mayoría de los metales, su estructura cristalina está formada por celdas unitarias de simetría cúbica con átomos localizados en los vértices del cubo, en el centro del cubo o en los centros de cada cara. Según sea la disposición, podemos distinguir las configuraciones mas frecuentes que se describen a continuación.

1.2.2 Celda cúbica centrada en el cuerpo (BCC)

La estructura cúbica centrada en el cuerpo, se suele llamar BCC por sus siglas en ingles (Body Centered Cubic). Partiendo de la celda unitaria cúbica simple (SC), ésta alberga un átomo adicional en el centro de la celda que no es compartido con otra (Ver Figura 1.1(a y b)). Esto indica que la

estructura del ordenamiento BCC contiene dos átomos por celda unitaria. Metales como tungsteno, cromo, molibdeno, vanadio, sodio, hierro alfa (α) y hierro delta (δ) cristalizan bajo esta estructura.

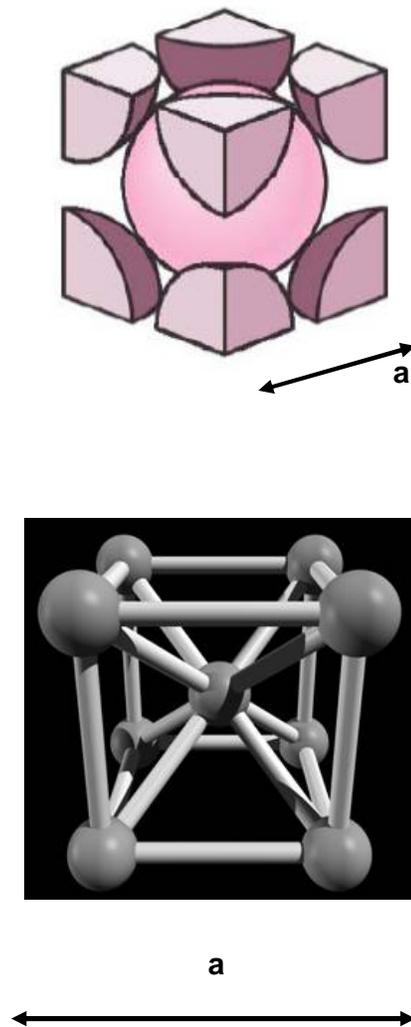


Figura 1.1 Estructura cúbica centrada en el cuerpo BCC

1.2.3. Celda Cúbica Centrada en las caras (FCC)

La estructura cúbica centrada en las caras, es conocida también por sus siglas en inglés FCC (Face Centered Cubic). En esta celda además de contener un átomo en cada vértice del cubo, existe un átomo en el centro de cada cara que es compartido por una sola celda adyacente; no existen átomos en el centro de la celda (Ver Figura 1.2 (a y b)). En las seis caras del cubo existe un átomo compartido por la mitad ($6 \times \frac{1}{2}$), sumando el átomo compartido en los vértices constituyen en total cuatro átomos por celda. De esta forma, para un mismo volumen de celda, la estructura FCC es mas densa que la del tipo BCC.

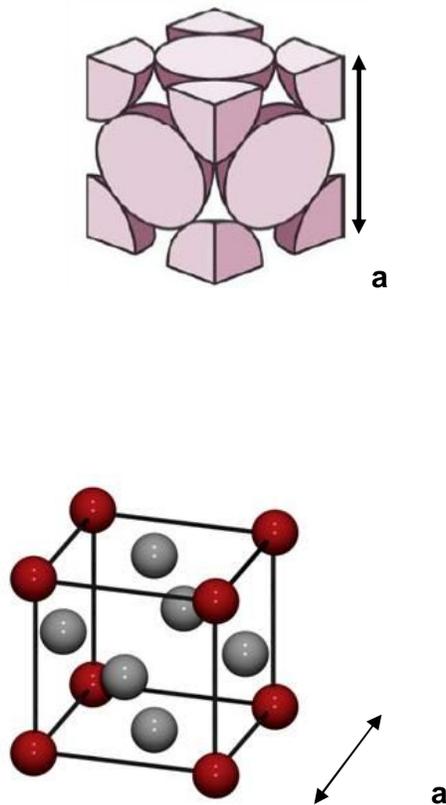


Figura 1.2 Estructura cúbica centrada en las caras FCC

1.2.4 Celda hexagonal compacta (HCP)

La estructura hexagonal compacta, llamada también HCP por sus siglas en inglés (Hexagonal Close Packed), es una forma especial de la red hexagonal (no es una celda unitaria). La base de esta red son dos planos hexagonales regulares con un átomo en cada vértice y uno en el centro. Además contiene tres átomos ordenados en forma de triángulo en el centro de la distancia entre los dos planos hexagonales, como se muestra en la Figura 1.3 (a y b). La celda unitaria es un prisma derivado del hexágono. Metales como el titanio, zinc, magnesio y cobalto cristalizan formando una red de este tipo.

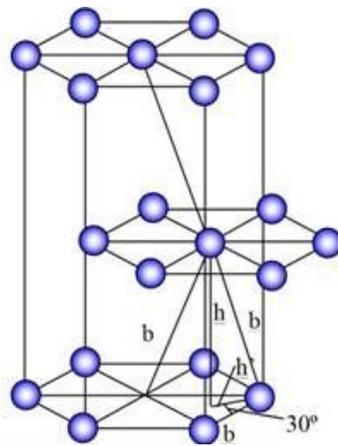


Figura 1.3 Estructura hexagonal compacta HCP

1.3 Sitios intersticiales en las estructuras cristalinas de los metales y aleaciones

Las redes cristalinas tridimensionales que se han descrito no están ocupando la totalidad del volumen con sus átomos, sino que hay espacio entre ellos. Esos espacios disponibles se llaman huecos o intersticios.

A continuación se describirán los sitios intersticiales de las estructuras cristalinas más comunes en metales y aleaciones: FCC, BCC y HCP [3,4].

1.3.1 Sitios intersticiales en la estructura FCC

En el caso de la estructura FCC el intersticio más grande se encuentra en el centro de la celda unidad. En éste se puede alojar el átomo de mayor diámetro posible. En esta posición el átomo intersticial tendría un número de coordinación seis, ya que los átomos en el centro de cada cara en una red FCC son equidistantes. La figura poliédrica obtenida de la unión de estos seis átomos que son centro de las caras es un poliedro denominado octaedro, por lo tanto este sitio intersticial se denomina sitio octaédrico (ver Figura 1.4).

Como estos sitios octaédricos son compartidos por cuatro celdas unidad, entonces hay cuatro sitios octaédricos por cada celda unidad del tipo FCC. El diámetro de la esfera (átomo) mayor que pueda alojar está relacionado con el parámetro de red. En general puede decirse que un sitio octaédrico en una red FCC puede alojar un átomo de aproximadamente el 40% de su tamaño de red.

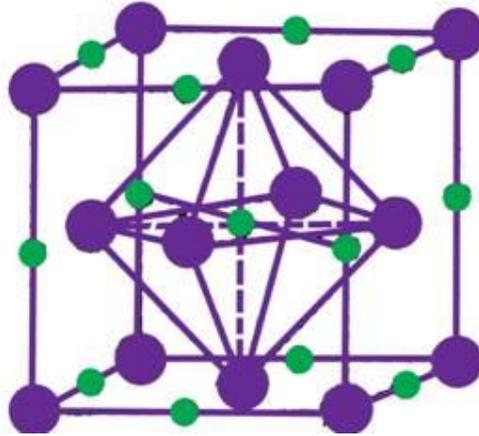


Figura 1.4. Sitios octaédricos en la estructura FCC

La red FCC también posee los sitios denominados tetraédricos, como se muestra en Figura 1.5. En este caso queda delimitado un sitio especial donde hay un entorno de cuatro átomos de celda unidad. Cada celda FCC posee ocho sitios tetraédricos por celda.

Si bien en el sistema FCC existen el doble de sitios tetraédricos que de sitios octaédricos hay que destacar que el sitio tetraédrico puede alojar un átomo de mucho menor tamaño que el que puede alojar en un sitio octaédrico.

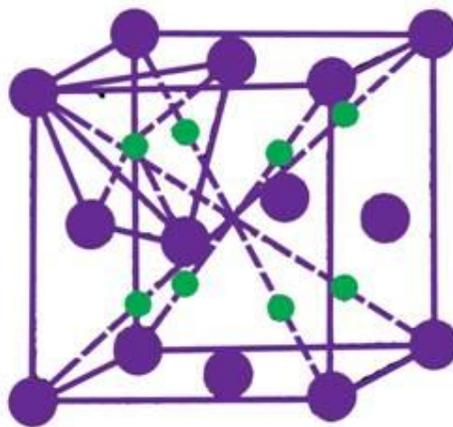


Figura 1.5 Sitios tetraédricos en la estructura FCC

1.3.2. Sitios intersticiales en la estructura BCC

Para la estructura BCC también se encuentran sitios octaédricos y tetraédricos.

En la estructura BCC cada uno de los ocho átomos posicionados en los vértices están compartidos o le pertenecen a ocho celdas unidad vecinas más cercanas. El átomo del centro de celda solo está asociado con la misma. En resumen la estructura BCC posee dos átomos propios por celda.

Los sitios octaédricos en el sistema BCC, se muestran en Figura 1.6. Están ubicados en el centro de cada cara y en el centro de cada arista, por lo que el sistema BCC posee seis sitios octaédricos por celda unidad. Esta estructura al no ser de empaquetamiento compacto, tiene sus átomos que forman el entorno intersticial, en posiciones no equidistantes (los tetraedros y los octaedros no son sólidos regulares).

Los sitios tetraédricos del sistema BCC, se muestran en Figura 1.7. Están ubicados en las caras y se considera que hay un total de doce sitios tetraédricos por celda unidad. En contraposición con la estructura FCC, la estructura BCC posee más sitios tetraédricos y puede alojar átomos de mayor tamaño que en sus sitios octaédricos [5,6].

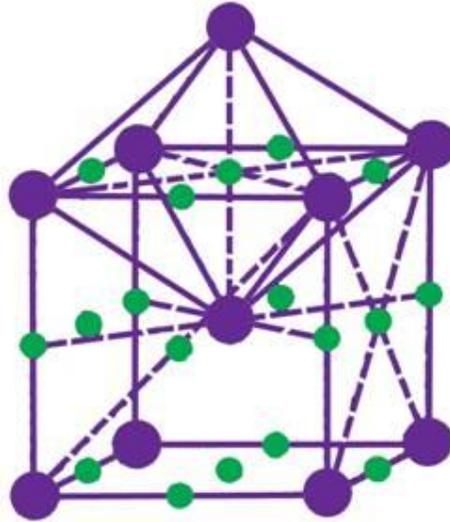


Figura 1.6 Sitios octaédricos en la estructura BCC

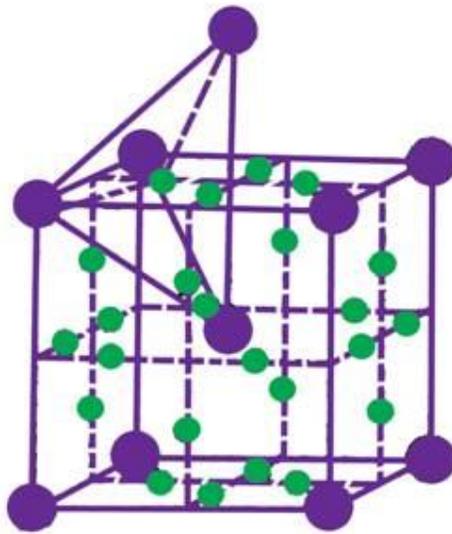


Figura 1.7. Sitios tetraédricos en la estructura BCC

1.3.3 Sitios intersticiales en la estructura HCP

En el caso de la estructura HCP o hexagonal compacto, también se encuentran sitios tetraédricos y octaédricos.

Tanto la estructura HCP como la FCC son estructuras compactas en las que los sitios octaédricos y tetraédricos tienen el mismo tamaño. Es decir que un sitio octaédrico en la estructura HCP puede alojar un átomo de radio máximo del mismo tamaño que en un sitio octaédrico de una estructura FCC.

Es de destacar que la estructura HCP posee seis sitios octaédricos, (Figura 1.8) y doce sitios tetraédricos (Figura 1.9), que pueden alojar átomos intersticiales de la misma manera que las estructuras anteriores.

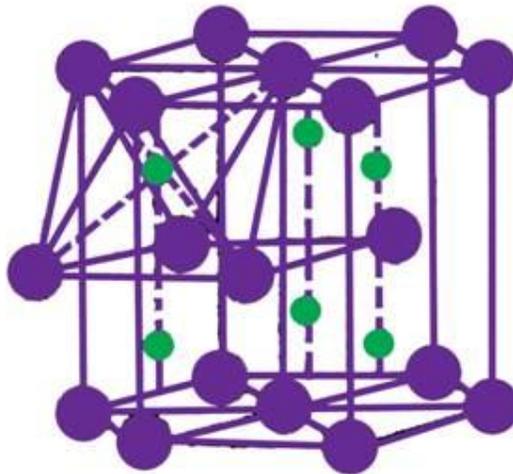


Figura 1.8. Sitios octaédricos en la estructura HCP

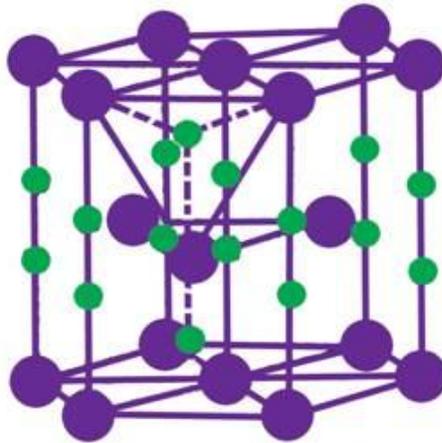


Figura 1.9. Sitios tetraédricos en la estructura HCP

1.4 Defectos e imperfecciones en estructuras cristalinas de los materiales

Si en un sólido no se observan defectos en el natural ordenamiento de su red, se dice que está formado por cristales ideales. En los cristales ideales se verifica que el sólido resultante está conformado por átomos situados ordenadamente en sus posiciones correspondientes en la red. En los cristales reales el sólido presenta defectos o imperfecciones que se llaman defectos cristalinos.

Cuando se habla de los defectos cristalinos, se refiere a un término que se utiliza para describir toda variación en la posición ordenada de los puntos reticulares en los cuales se posicionan los átomos o moléculas.

El efecto de la presencia de una imperfección en la red cristalina hace que se observe un aumento en la energía interna y en la entropía del cristal, dando entonces una disminución en la energía libre [1,2,7]. Con la

introducción de unos pocos defectos, el cristal logra resolver su estabilidad termodinámica.

Desde el punto de vista geométrico los defectos pueden ser clasificados según los criterios que se describirán a continuación.

1.4.1 Defectos puntuales

En los defectos puntuales la variación o la desviación de su posición periódica en la red está localizada en solamente unos pocos átomos, pero puede llegar a afectar a numerosas posiciones nodales de la misma. La condición es que estos defectos están distribuidos en forma aleatoria en la red cristalina y no obedecen a ningún tipo de ordenamiento particular. Estos defectos puntuales representan las discontinuidades que ocurren en la red cristalina y en las que, como se mencionó, pueden estar involucrados uno o varios átomos.

Los defectos puntuales se clasifican en vacancias, átomos intersticiales y átomos sustitucionales.

1.4.1.1 Vacancias de átomos

Una vacancia es la ausencia de un átomo en una posición fija de la red, originando un hueco o vacío que promueve la movilidad de los átomos vecinos (Figura 1.10).

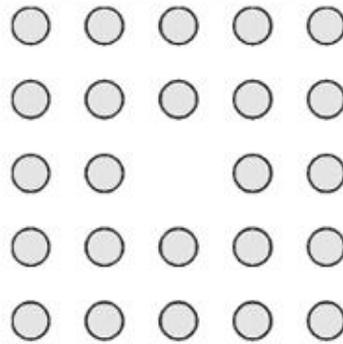


Figura 1.10. Vacancia

Este fenómeno es el que fundamenta la difusión en estado sólido, es decir el movimiento de los átomos en el interior de los cristales, causando el desplazamiento de vacancias.

Las vacancias son defectos de la red cristalina que tienen la particularidad de ser termodinámicamente estables, debido al hecho de minimizar la energía libre del sistema al producir un crecimiento en el desorden o entropía del sistema. A cada temperatura le corresponde una determinada concentración de vacancias que se encuentran en equilibrio.

La concentración de vacancias varía en forma exponencial con la temperatura, lo que significa que al aumentar la temperatura se generará una cantidad adicional de vacancias. Por lo tanto si la temperatura llegase a disminuir generaría la desaparición de un número determinado de vacancias.

Se verifica que las superficies pueden actuar como fuentes donde se generen o desaparezcan vacancias, debido a la difusión de átomos desde o hacia la misma superficie. Desde ya el movimiento por difusión de átomos hacia o desde la superficie es un mecanismo térmicamente activado.

1.4.1.2 Átomos intersticiales

Un átomo intersticial es aquel que ocupa un lugar entre los nodos o posiciones fijas, o bien en sitios intersticiales que se encuentran disponibles en la red cristalina. Un átomo intersticial se encuentra ubicado en una posición que no se corresponde con la red perfecta.

En Figura 1.11, se muestra un gráfico en dos dimensiones de esta imperfección cristalina.

La formación de átomos intersticiales también es un mecanismo térmicamente activado. La concentración de átomos intersticiales que se encuentran en equilibrio térmico es muchas veces menor que la concentración de vacancias.

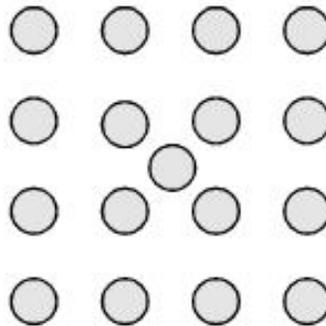


Figura 1.11 Átomo Intersticial

Se sabe que a temperaturas elevadas, la concentración de átomos intersticiales es muy pequeña. A pesar que su concentración es despreciable, la presencia de un átomo intersticial genera en la red cristalina una mayor distorsión que la que produce una vacancia, por lo tanto la energía de formación de un intersticial es mayor que la energía de formación de una vacancia. Esta es la razón por la cual en los metales puros los defectos intersticiales no se producen particularmente por su activación térmica.

No es esperable encontrar como intersticial un átomo de la misma especie que los átomos que representan la red cristalina. El ocupar una posición intersticial en este caso implicaría una importantísima deformación de la red en su entorno. Este caso se da en cambio en algunas soluciones sólidas, denominadas soluciones sólidas intersticiales.

Los elementos como carbono, nitrógeno y oxígeno se comportan como átomos intersticiales en ordenamientos cristalinos del tipo BCC y FCC.

El hidrógeno actúa como intersticial en todos los ordenamientos cristalinos posibles de los metales. Esto se debe a la gran diferencia de tamaños entre el radio atómico del hidrógeno (el más pequeño de la tabla periódica) y el del átomo del solvente, además de la presencia de huecos en la red cristalina.

1.4.1.3 Átomo sustitucional

Un átomo sustitucional, es aquel que ocupa el lugar en la red cristalina que le pertenecía a un átomo de la misma especie representativa de la red cristalina original (solvente). La Figura 1.12. muestra la ubicación de un átomo sustitucional.

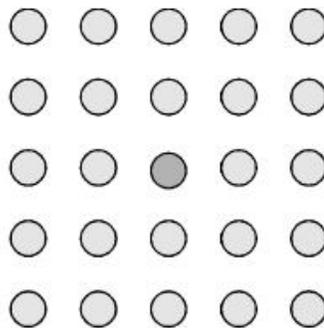


Figura 1.12. Átomo sustitucional

El radio atómico del sustitucional puede ser mayor o menor que el original, causando que en forma local se altere la regularidad de la red.

Para favorecer la acción de sustitución la mayor diferencia admisible de radios atómicos deben estar en el orden del 15%.

Otra característica de las soluciones sólidas por sustitución es que cuanto mas lejos estén en la escala de electronegatividad, más se favorecerá la creación de un compuesto intermetálico.

Con respecto a la valencia del metal, puede comentarse que cuantos más electrones de valencia posea un átomo metálico, mayor será la tendencia a solubilizar que un átomo de valencia menor. Desde ya que la mayor solubilidad se logra cuando los radios atómicos son idénticos y las redes cristalinas de ambos son idénticas.

1.4.2 Defectos reticulares

Los defectos reticulares se pueden encontrar en varias zonas de la estructura cristalina. Se los puede reconocer como “defectos lineales”, si se organizan en forma de línea, o bien en la forma de red bidimensional en los cristales. Su influencia alcanza la totalidad de las posiciones fijas de los nodos, pero situados en una determinada dirección.

Los llamados “defectos superficiales” se generan como resultado de la acumulación de defectos lineales en el plano y tienen la particularidad de afectar a todos los nodos o puntos de la red en que se hallan localizados en un determinado plano.

En resumen, entonces a los defectos en la red cristalina de un metal o aleación se los puede clasificar en defectos puntuales, defectos lineales y

en defectos superficiales. La forma en que se manifiestan estos defectos e interactúan con su entorno definen una serie de propiedades importantes de los metales y aleaciones, entre ellas el comportamiento elástico y el comportamiento plástico [4-6,7].

1.5 Hierro y aleaciones hierro-carbono

1.5.1 Hierro

El hierro es un metal blando, dúctil y maleable cuya densidad es 7.86 g/cm^3 y su punto de fusión es $1535 \text{ }^\circ\text{C}$. Como característica distintiva, el hierro al ser calentado, antes de fundirse se torna blando, propiedad que se aprovecha para su conformado. La totalidad de los productos obtenidos con el hierro y sus aleaciones se denominan productos siderúrgicos. Para la obtención del hierro es necesario contar con minerales ferrosos y otros materiales como carbón y fundentes. Los minerales ferrosos frecuentemente utilizados son: magnetita, oligisto, limonita y siderita.

Para la producción del acero el hierro es el elemento esencial, ya que el mismo está compuesto por un 78% como mínimo de este metal. Posee una gran cantidad de propiedades favorables para la industria de la construcción y por ello conjuntamente con el concreto son los elementos que dan las propiedades más importantes que hacen a la fortaleza de las estructuras. En la actualidad y hace desde varias décadas, la obtención del hierro se realiza en los altos hornos. Estos son equipos cuya característica distintiva es que están formado por troncos de cono unidos mediante sus

bases mayores donde se denomina *cuba* a la parte superior y *atalaje* a la parte inferior.

El producto obtenido del alto horno es principalmente el arrabio o fundición. Además el proceso genera escorias y gases. El arrabio es un producto no aplicable directamente y se requiere una nueva fusión para obtener el hierro dulce y la fundición propiamente dicha. Para la obtención del acero se emplean varios equipos, entre ellos convertidores y/o hornos eléctricos de arco. En ellos se funde el arrabio, eliminando parte del carbono y añadiendo otros elementos de aleación [1,3,7].

1.5.2 Estados alotrópicos del hierro

La figura 1.13 muestra la curva de enfriamiento de hierro puro desde el estado de fusión. Cuando se enfría muy lentamente, la curva presenta cuatro puntos característicos causados por el desprendimiento de calor, que retardan el enfriamiento. En base a estos datos, se admite que el hierro presenta en estado sólido cuatro estados alotrópicos, los cuales están identificados con las cuatro primeras letras del alfabeto griego. Entre 1535 y 1394 °C el hierro cristaliza con estructura BCC, la fase δ ; entre 1394 y 912 °C con estructura FCC, la fase γ ; entre 912 y 770 °C con estructura BCC, la fase β ; y por debajo de 770 °C con estructura BCC, la fase α . La fase β en realidad no es un estado alotrópico sino una fase de transición y, por ello el hierro no cristaliza con estructura HCP.

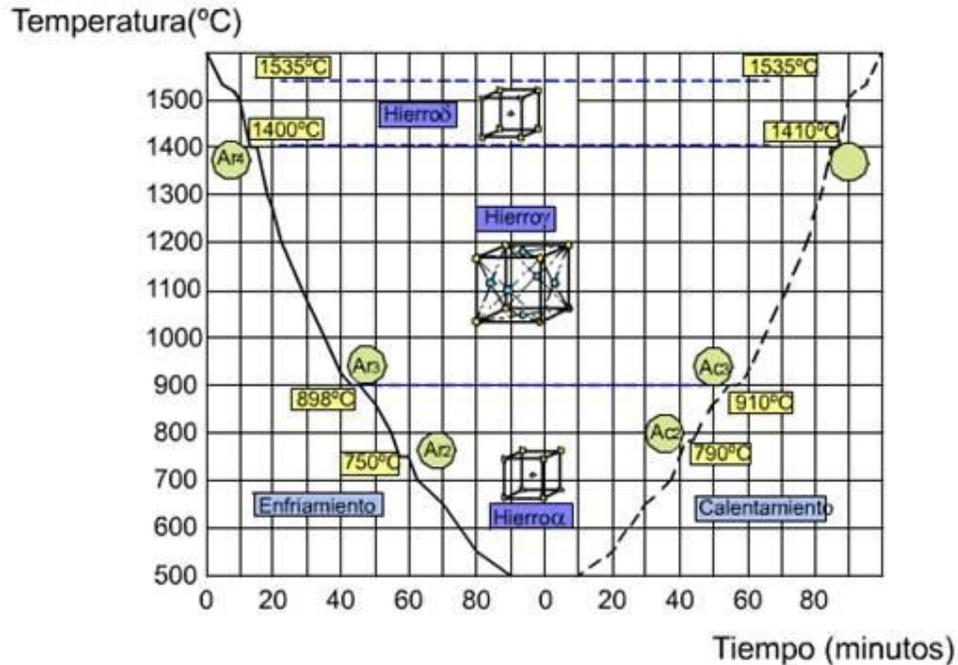


Figura 1.13 Estados alotrópicos del hierro puro

1.5.3 Aleaciones con base hierro

Con el agregado de carbono en el hierro se forma el acero; sin embargo, el término acero es muy genérico y cubre un intervalo enorme de composiciones posibles y complejas. En realidad, los aceros son aleaciones Hierro – Carbono y otros elementos de aleación. Se sabe que hay tres grupos principales de elementos de aleación: los que forman soluciones sólidas intersticiales, los que forman soluciones sólidas sustitucionales y los que son inmiscibles en la red cristalina de hierro [2].

Los aceros de calidad comercial siempre contienen una gran cantidad de elementos de aleación. Algunos son agregados intencionalmente y otros durante el proceso de producción y procesamiento del acero. Los elementos indeseables comúnmente presentes, son por ejemplo, el nitrógeno del aire, el azufre del carbón de coque, el fósforo y el arsénico de los minerales,

además del hidrógeno. Otros elementos pueden llegar al baño líquido provenientes de la chatarra, como el cobre, el cinc y el antimonio.

1.5.4 Aleaciones hierro-carbono

La justificación más importante para el estudio del sistema hierro – carbono es que durante casi 4000 años se ha acumulado un gran volumen de conocimientos empíricos, los cuales no han sido suficientes para obtener un entendimiento profundo de estas aleaciones.

Las aleaciones de hierro y carbono son el sistema que más ampliamente se ha estudiado. Sin embargo es el sistema que aún conserva el mayor número de problemas sin resolver. Por su parte han ocurrido importantes avances en el conocimiento cuantitativo. En primer lugar, en los diagramas de fase y la cristalografía y también se han producido mejoras en el entendimiento de las transformaciones y de las propiedades mecánicas.

En el “*Diagrama Hierro-Carbono*” están representadas todas las posibles aleaciones y sus “formas” con la temperatura están representadas en lo que se llama el “Diagrama de Equilibrio” de Fases del Sistema *Hierro Carbono* (Ver Figura 1.14) [1,3].

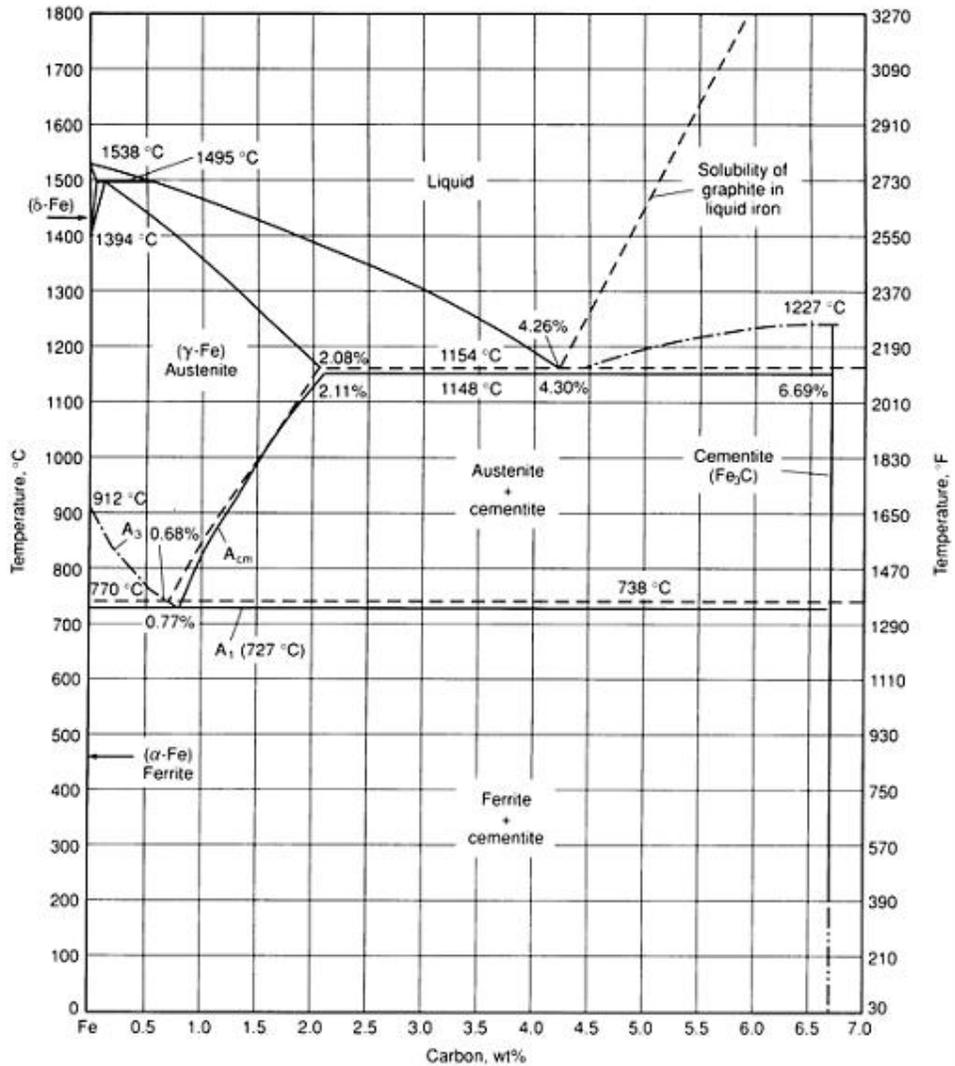


Figura 1.14 Diagrama de fases hierro-carbono

Los aceros pertenecen al grupo de aleaciones más importante que ha utilizado la humanidad en los últimos miles de años. Además el hierro y los aceros constituyen más del 80% de todas las aleaciones que se utilizan.

Debido a las distintas formas alotrópicas de hierro es posible la formación de una gran variedad de microestructuras, es decir, pueden obtenerse un gran número de propiedades físicas diferentes. Como se sabe la

resistencia de los aceros puede variar entre 200 y 2000 Mpa, con valores adecuados de la ductilidad.

En el diagrama hierro-carbono puede observarse que el punto de fusión del hierro puro (0% C) es 1535° C y si se agrega carbono, el punto de fusión de la aleación disminuye hasta llegar a 1130° C, cuando se alcanza el 4.26% de Carbono, luego con un mayor porcentaje de carbono, vuelve a subir.

El punto en el que la temperatura de fusión es mínima se denomina punto del “eutéctico”, por su raíz griega que significa de “fácil fusión”. Este punto, que corresponde a un 4.26% de carbono, es un valor en la relación entre el hierro y el carbono muy importante, por la facilidad para poder fundirlo y verterlo en moldes.

La máxima solubilidad de carbono en la red de hierro (sólido) se produce a 1148° C y corresponde al 2.11% de carbono. Particularmente el hierro entre las temperaturas de 1394° y 912° C, se llama hierro gama “ γ ”, y corresponde a la forma cristalina FCC.

El mayor tamaño de los sitios intersticiales hace posible acomodar los átomos de carbono con una distorsión no tan pronunciada como ocurre en el caso de la forma cristalina BCC, llamada hierro alfa “ α ”. Razón por la cual el Fe γ disuelve mayor cantidad de carbono que el Fe “ α ”. Esta solución se refiere a aceptar el carbono en su red y formar una fase totalmente homogénea.

Es posible agregar más carbono en el hierro líquido, pero al enfriar éste expulsa o segrega el exceso de carbono de la red, ya sea en forma de carbono puro (forma cristalina compleja llamada grafito) u otras veces en forma de un compuesto de hierro rico en carbono, un carburo muy duro llamado

cementita cuya fórmula química es Fe_3C . Es decir, podemos observar en el diagrama que el exceso de carbono puede precipitar en dos formas. La línea de segmentos se refiere a la precipitación como grafito y la línea sólida a la precipitación como Fe_3C . En el sistema $\text{Fe} - \text{Fe}_3\text{C}$, cuando tiene menos de un 2% de carbono, el carbono está en forma de cementita y estas aleaciones reciben el nombre de “aceros”. Ellos tienen la cualidad importante de poder deformarse sin sufrir quebraduras. Cuando estas aleaciones poseen una cantidad de carbono superior al 2%, reciben el nombre de “fundiciones”. En ellas el carbono en exceso precipita en forma de grafito y con aún más porcentaje de carbono, éste precipita en forma de láminas o escamas que interrumpen la red de hierro, formando una estructura muy quebradiza.

En el proceso de reducción de los minerales de hierro se obtiene una aleación de hasta alrededor de 4% de carbono, denominada hierro bruto o arrabio. Esta es una fundición y un producto obtenido del alto horno.

En las fundiciones el proceso de precipitación del carbono en la forma de grafito requiere cierto tiempo, con un enfriamiento relativamente lento. De lo contrario el producto que se obtiene se denomina “fundición blanca”. Con la particularidad que en esta fundición el exceso de carbono se encuentra en forma de cementita. En el caso de que el carbono en una fundición se encuentre en forma de grafito, a ésta se la denomina “fundición gris” [1,2,5].

1.5.5 Constituyentes de los aceros

El acero puede estar constituido por las siguientes fases en equilibrio:

1) Ferrita ($\text{Fe } \alpha$):

Es el hierro puro con los átomos de hierro ordenados según una estructura cristalina BCC y los átomos de carbono sitios intersticiales (octaédricos y tetraédricos). La cantidad de carbono presente en la ferrita es pequeña (% C < 0.008%). Las características principales son: es blanda (dureza hasta 90 HB), es dúctil (35 – 40% de alargamiento), posee baja resistencia a la rotura ($R \leq 28 \text{ Kg/mm}^2$) y es magnética.

2) Cementita (Fe_3C).

Es el compuesto intermetálico denominado carburo de hierro (Fe_3C), el cual posee 6.67% de C. Sus características distintivas son que es muy dura (entre 700 HB y 68 HRc), además es muy frágil y poco tenaz. La cementita se ilustra en la Figura 1.15.

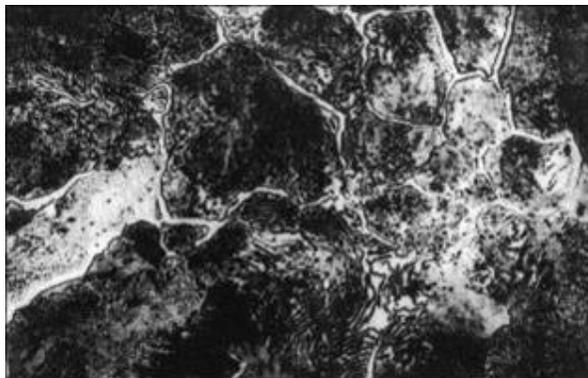


Figura 1.15 Red blanca de cementita en acero 1% carbono

3) Perlita

Está formada por un 86.5% de ferrita y un 13.5% de cementita. Se obtiene si se enfría lentamente un acero con el 0.77 % de C en el equilibrio. Este compuesto es el producto de la reacción eutectoide del acero. La reacción

eutectoide provoca que la austenita y que está en estado sólido se transforme en el enfriamiento en ferrita y cementita, las cuales también se obtienen en estado sólido. Esta importante transformación es de características análogas a la reacción eutéctica, por lo que la fase resultante (mezcla de dos fases) tiene una apariencia similar al sólido eutéctico. Las características predominantes son un resultado intermedio entre las características de ferrita y la de la cementita. En la perlita la dureza es en promedio de unos 200 HB, la ductilidad o alargamiento de un 15% y finalmente la resistencia a la rotura es de aproximadamente $R = 80 \text{ Kg/mm}^2$ [5,6].

1.5.6 Constituyentes principales de los aceros a elevadas temperaturas

A temperaturas elevadas aparecen algunos de los siguientes constituyentes en los aceros.

1) Austenita Fe γ

Está formada por átomos de hierro ordenados según una estructura FCC y los átomos de carbono ubicados en sus sitios intersticiales octaédricos y tetraédricos. Es una fase que tiene menor dureza y ductilidad que la ferrita, pero constituye una fase que no es magnética. Esta fase se obtiene por el calentamiento de un acero hasta que el Fe α se transforma en Fe γ . Representa una solución sólida de carbono en Fe γ , la cual puede contener hasta un 2.11% de C disuelto en la red (a 1130 °C). Se destacan, entre sus cualidades dominantes, su elevada plasticidad. Esta característica que es aprovechada para el trabajado por forjado. La austenita se ilustra en la Figura 1.16.

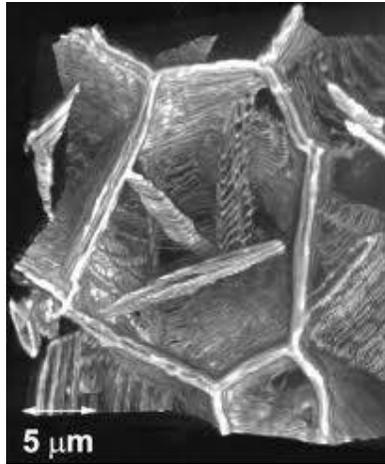


Figura 1.16 Austenita

2) Martensita

Es una estructura en forma de agujas de aspecto levemente desordenado, producto del rápido enfriamiento de la austenita. Entre sus propiedades más importantes se puede destacar su gran dureza (500-700 HB ó 50-68 HRc), su elevada resistencia ($R = 175-200 \text{ Kg/mm}^2$), por su poca ductilidad poseen algún grado de maleabilidad. Presenta un alargamiento máximo entre 0.5% a un 2.5%. La martensita se ilustra en la Figura 1.17.



Figura 1.17 Martensita

En función de las fases presentes, los aceros se pueden clasificar en aceros hipoeutectoides, aceros eutectoides y aceros hipereutectoides [1,6].

Aceros hipoeutectoides:

Son aquellos que poseen menos de 0.77% de C. La microestructura presente en estos aceros consiste de ferrita y perlita.

Aceros eutectoides:

Los que poseen 0.77% de C. Su estructura es 100% perlita.

Aceros hipereutectoides:

Son aquellos que contienen entre 0.77% C a 2.11% C. Su estructura es perlita – cementita (Ferrita – Cementita).

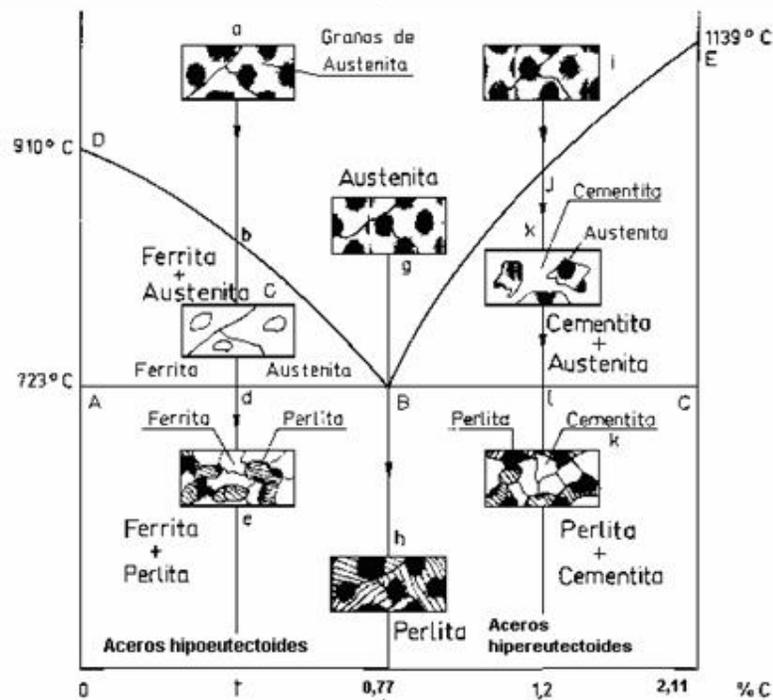


Figura 1.18 Aceros hipoeutectoides, eutectoides e hipereutectoides

1.5.7 Aceros aleados

Se denominan aceros aleados o aceros especiales a los aceros que además de contener los cinco elementos básicos, como carbono (C), silicio (Si), manganeso (Mn), fósforo (P) y azufre (S), contienen también cantidades relativamente importantes de otros elementos, tales como cromo (Cr), níquel (Ni), molibdeno (Mo). Estos últimos se agregan para mejorar alguna o varias de sus características fundamentales. También pueden considerarse aceros aleados a los aceros que contienen alguno de los cuatro elementos diferentes del carbono que antes hemos citado, en mayor cantidad que los porcentajes que normalmente suelen contener los aceros al carbono. Los límites superiores suelen ser generalmente los siguientes: Si=0.5%; Mn=0.9%; P=0.1% y S=0.1%. Estos son también aceros especiales. En un sentido más amplio, los aceros especiales pueden contener hasta el 50% de elementos de aleación.

Para la fabricación de aceros aleados suelen utilizarse frecuentemente elementos de aleación tales como níquel (Ni), manganeso (Mn), cromo (Cr), vanadio (V), wolframio (W), molibdeno (Mo), cobalto (Co), silicio (Si), cobre (Cu), titanio (Ti), circonio (Zr), plomo (Pb), selenio (Se), aluminio (Al), boro (B) y niobio (Nb). Estos elementos ejercen influencias en diversos grados. Dichos elementos, utilizados en adecuada proporción, pueden dar como resultado aceros con ciertas características propias que no podrían alcanzarse con los aceros al carbono ordinarios.

El agregado de estos elementos pueden tener la tendencia de disolverse en la ferrita o bien formar soluciones sólidas con el hierro α . Otros tienden a formar carburos. La mayoría de los elementos de aleación provocan

cambios notables en los diagramas de equilibrio de los aceros, en la elevación o descenso de las temperaturas críticas de los diagramas de equilibrio y en las temperaturas A_c y A_r correspondientes a calentamientos y enfriamientos relativamente lentos. Además de provocar modificaciones en el contenido de carbono del acero eutectoide. También causan el ensanchamiento o disminución de los campos austeníticos o ferríticos correspondientes a los diagramas de equilibrio. Además generan otras influencias también relacionadas con el diagrama hierro-carbono, como es la tendencia a grafitizar el carbono y a modificar el tamaño del grano.

Los elementos de aleación también influyen en la templabilidad. Por último es notable la incidencia que tienen en el retardo del ablandamiento que se produce en el revenido.

Es posible fabricar piezas de gran espesor utilizando aceros especiales, con los cuales se logran resistencias muy elevadas en el interior de las mismas. Se llegan a alcanzar grandes durezas con gran tenacidad utilizando aceros aleados en la fabricación de elementos de máquinas y motores. También se pueden fabricar mecanismos que posean resistencias mecánicas compatibles a su función y que además se conserven aún a elevadas temperaturas. Es posible utilizar aceros inoxidable que sirven para fabricar distintos equipos de proceso, tuberías de transporte, elementos accesorios y distintas herramientas. Estos tienen la particularidad de resistir sin inconveniente la acción combinada de los agentes corrosivos y las elevadas temperaturas de servicio.

1.5.8 Efecto de los elementos de aleación sobre las propiedades mecánicas de los aceros

El agregado de elementos de aleación a los aceros se realiza cuando se busca lograr o mejorar uno o varios de los siguientes aspectos. i) Elevar la dureza, la resistencia mecánica y lograr resistencia uniforme a través de toda la sección transversal en partes o elementos de dimensiones importantes. Se logra así disminuir el peso de las mismas y reducir la inercia en caso que estén animadas de movimiento o finalmente reducir la carga estática en estructuras. ii) Mejorar su resistencia a la corrosión. iii) Aumentar su resistencia al calor y a las elevadas temperaturas. iv) Favorecer la resistencia al desgaste. v) Disminuir la energía utilizada para realizar operaciones de mecanizado. vi) Mejorar las propiedades magnéticas y eléctricas.

Se destaca que los primeros requisitos se logran debido a que los elementos de aleación incrementan la resistencia de la ferrita y forman otro tipo de carburos, además del Fe_3C . Dichos elementos de aleación modifican el tamaño y la distribución de las partículas de Fe_3C , contribuyendo a mejorar la resistencia del acero. En general este aumento en la resistencia mecánica se obtiene con el agregado o adición de uno o varios elementos de aleación en cantidades relativamente bajas. En general la suma no alcanza al 5%. La presencia de nuevos elementos de aleación obliga a un ajuste en las temperaturas de los tratamientos térmicos, pero los principios fundamentales de los mismos se conservan y la transformación de la austenita, tanto como de las estructuras resultantes son las mismas que ocurren en los aceros al carbono. En el caso de pretender modificar la resistencia a la corrosión, al

calor, al desgaste, a la energía de mecanizado, a las propiedades eléctricas y magnéticas; se requiere la adición de los elementos de aleación en mayores cantidades, de manera de producir alteraciones más importantes en la ferrita. Además de generar carburos más complejos. Por este motivo los tratamientos térmicos deben ser alterados con el objeto de favorecer la formación de los carburos especiales o complejos. En generar los aceros de alta aleación son materiales mucho más difíciles de obtener y de realizar su tratamiento térmico, por lo que son más costosos que los aceros comunes al carbono [1,7].

1.5.9 Influencia de los elementos de aleación sobre la ferrita

En la Figura 1.19 se muestra la dureza Brinell en función del porcentaje de los elementos de aleación. El agregado de elementos de aleación a la ferrita, previo a cualquier tipo de tratamiento térmico, aumenta su dureza y resistencia mecánica.

Este aumento de resistencia en la ferrita no está acompañado por un decrecimiento importante en su ductilidad, como ocurre en el caso en que se realicen modificaciones estructurales con el objeto de mejorarla dureza o resistencia mecánica.

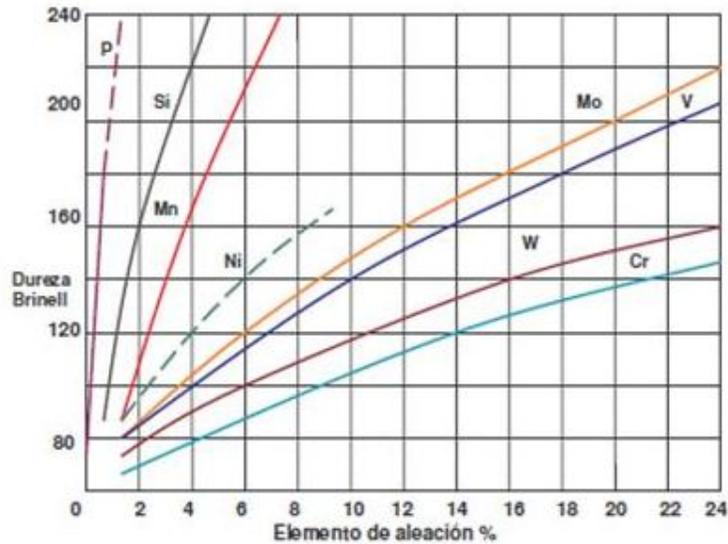


Figura 1.19 Influencia de los elementos de aleación sobre la dureza Brinell

Cuando los aceros se enfrían lentamente desde la fase austenítica, los segundos constituyentes básicos que aparecen son los carburos. Se conoce la influencia que tienen los carburos sobre las propiedades de los aceros, debido a la cantidad, forma y finura de la dispersión de éstos. Como todos los carburos que se encuentran en los aceros son frágiles y muy duros, la influencia que tiene sobre las propiedades de tracción es idéntica en todos los aceros, con independencia de sus composiciones específicas, siempre que sus partículas presenten las mismas condiciones de dispersión.

Se pueden conferir a los aceros algunas propiedades particulares mediante la presencia de carburos especiales. La fase carburo se puede modificar levemente con el agregado a los aceros de níquel, silicio o aluminio. Excepto en el caso de que por su presencia sea acelerada la grafitización.

De todos los elementos conocidos como formadores de carburos, con excepción del manganeso, cuya tendencia formadora de carburos es apenas ligeramente superior a la del hierro, solamente una pequeña cantidad

de aquellos elementos citados es aceptada por la cementita o por los cristales de Fe_3C . Obteniéndose así nuevos carburos, relativamente complejos, tales como $(\text{FeCr})_3\text{C}$ conteniendo hasta alrededor del 15% de Cr, $(\text{CrFe})_7\text{C}_3$, conteniendo un mínimo de 36% de Cr y otros carburos como $(\text{FeMo})_6\text{C}$, $(\text{FeW})_6\text{C}$, $(\text{VFe})_4\text{C}_3$.

Generalmente las inclusiones no metálicas de grandes dimensiones son indeseables. En contraposición son muy beneficiosas las dispersiones muy finas. El nitruro de aluminio ejerce un control importante sobre el crecimiento de la austenita. El mayor interés en las inclusiones no metálicas se relaciona con su capacidad de mejorar la maquinabilidad de los aceros recocidos, a través de la presencia del sulfuro de manganeso en forma de pequeños listones alargados. El grafito se considera una forma de inclusión no metálica en los aceros. La mayoría de las veces su presencia es deseada pues confiere ciertas propiedades en algunos aceros de alto carbono.

Hay elementos de aleación en forma de compuestos intermetálicos como son los nitruros. Ciertos aceros al aluminio para nitruración presentan la formación de una dispersión de partículas duras de gran finura, llevando a un notable endurecimiento del mismo. El cobre que es soluble en altas proporciones en el hierro γ , se disuelve en la ferrita a 810°C en un porcentaje inferior al 2%, mientras que a 539°C , su solubilidad es inferior a 0.3%. Siendo así, el cobre disuelto a altas temperaturas, es rechazado en forma de partículas casi enteramente puras, a temperaturas inferiores, ocasionando en aceros con 1.4 a 1.75% de cobre endurecimiento por precipitación. Con un 0.25% de plomo, en aceros, se produce el habitual

efecto de mejorar su capacidad para ser mecanizado, por el hecho de disminuir la formación de virutas alargadas [2,5].

1.5.10 Efecto de los elementos de aleación en la austenita

El calentamiento de los aceros a la temperatura de autenización provoca que se retengan en solución (en la austenita), todos los elementos de aleación que estaban previamente disueltos en la ferrita. Mientras que las propiedades de la austenita se modifican muy poco, solamente se produce un leve incremento en la dureza y la resistencia a la deformación.

La influencia sobre el tamaño se observa principalmente en el sentido de aumentar ligeramente la temperatura de crecimiento del grano. El tamaño de grano depende más profundamente de los constituyentes que no se disuelven en la austenita, como son las inclusiones no metálicas.

Las inclusiones no metálicas producen la elevación de la temperatura de crecimiento del grano en la austenita, lo que significa en otras palabras que las inclusiones pueden retardar el crecimiento del grano. Por ejemplo las inclusiones de nitruro de aluminio previenen el crecimiento del grano hasta temperaturas muy superiores a 925°C y a veces alcanza hasta el orden de 1100 °C. Las inclusiones de alto contenido de silicio no actúan de la misma manera que los nitruros de aluminio, debido a que se disuelven, en parte, en la austenita [1].

1.5.11 Efecto de los elementos de aleación en la martensita

Desde el punto de vista del efecto sobre las temperaturas de inicio (M_i) y fin de la formación de la martensita (M_f), los elementos de aleación tales

como el manganeso y el cromo pueden bajar las temperaturas de la reacción martensítica, y en algunos casos evitar su formación.

Se sabe que el carbono presenta la mayor influencia, y luego le siguen manganeso, cromo, níquel, molibdeno, tungsteno [1,2,5].

El cobalto eleva la temperatura de inicio de la formación de la martensita. Por su parte los efectos de vanadio y titanio son diversos. La distancia entre las temperaturas M_i y M_f varían desde valores cercanos a 160°C hasta alrededor de 245°C .

La mayor parte de los elementos de aleación, como manganeso, cromo y níquel, tienen una mayor tendencia a disminuir la temperatura M_f . Es muy importante la temperatura final de formación de martensita, pues ella representa el momento en que se verifica la eliminación total de la austenita remanente, de manera que si ella no es alcanzada, quedará cierta cantidad de austenita retenida.

En los aceros con un contenido superior al 0.55% de carbono, permanece retenida parte de la austenita. Si se hayan presentes níquel, manganeso y cromo, se puede verificar este fenómeno con contenidos inferiores de carbono. Puede evitarse la retención de la austenita realizando un tratamiento térmico denominado enfriamiento subcero, pero exige el conocimiento exacto de la temperatura M_f ya que se podrían causar tensiones internas muy importantes, e incluso llegar a la aparición de fisuras.

Cuando la cantidad de austenita retenida es pequeña, en general no se verifican efectos importantes en las propiedades, solo que los límites de elasticidad y fluencia pueden sufrir una ligera disminución. En el caso de mayores cantidades de austenita retenida, como del 10% a 20%, la

transformación en bainita, durante el revenido no produce alteraciones importantes, en algunos casos se mejora la resistencia, la ductilidad y la tenacidad.

A temperaturas más elevadas de revenido se producen la bainita superior o la perlita, las cuales tienen efectos perjudiciales. El efecto sobre la dureza de la martensita también debe contemplarse, puesto que los elementos de aleación, fuera del carbono, ejercen una influencia endurecedora en la martensita. En la Figura 1.20 se muestra este efecto en un acero con 0.3% de carbono. El mismo efecto puede observarse en aceros con contenido de 0.35%C y cantidades variables de cromo y molibdeno. De todas maneras el carbono es el elemento fundamental en lo que se refiere a las propiedades de la martensita [7].

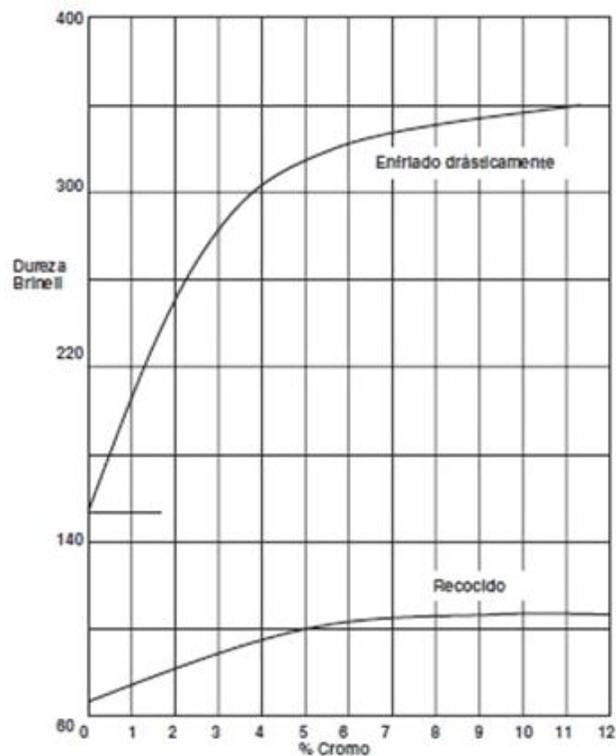


Figura 1.20 Influencia del cromo en la dureza Brinell del acero

1.5.12 Aceros microaleados

Los aceros microaleados tienen en su composición química pequeñas cantidades de elementos, tales como el Nb, V y Ti, los cuales se denominan elementos microaleantes. Estos elementos normalmente se agregan en los aceros en porcentajes menores al 0.1% y desde ya en combinación con los elementos básicos de los aceros como el manganeso, el silicio y el molibdeno. Con estos elementos de aleación y un tratamiento termomecánico adecuado pueden obtenerse aceros con una excelente combinación de resistencia, tenacidad, ductilidad y soldabilidad.

Se han realizado estudios que miden el efecto del tamaño de grano sobre la resistencia a la cedencia y a la temperatura de transición al impacto (TTI). Al disminuir el tamaño de grano ferrítico aumenta el límite elástico y disminuye la TTI. En los inicios de la metalurgia el refinamiento de grano se realizó agregando al acero Mn o Al. Más recientemente comenzaron a usarse en pequeñas cantidades el titanio, niobio y vanadio. Con estos elementos se puede controlar el tamaño de grano austenítico y por ende el tamaño del grano ferrítico después de la temperatura A_{r3} (Ver Figura 1.14).

El agregado de elementos microaleantes produce la mejora en el límite elástico debido al mecanismo de endurecimiento por precipitación [2].

Mediante la utilización de conocimientos metalúrgicos que permite el control de las microestructuras y propiedades de los materiales, sumados al desarrollo de los aceros microaleados se ha logrado mejorar las propiedades mecánicas. Estos elementos, que se adicionan en pequeñas cantidades, se usan para formar carburos, nitruros y carbonitruros. Los aceros microaleados se fabrican como placas, láminas, barras y otras formas. Entre las aplicaciones

más frecuentes se destacan para la fabricación de tuberías, tanques de almacenamientos, elementos de máquinas, puentes, edificios, barcos y se utilizan en la industria automotriz. En las aplicaciones industriales, la formación de los precipitados comienza en la fase austenítica y tiene la posibilidad de seguir a medida que avanza la transformación de austenita a ferrita, en el caso en que haya presencia de niobio en solución sólida. Como se sabe la cinética de la formación de los precipitados depende por un lado de las variables del proceso, como la temperatura de laminado, el porcentaje de disminución del espesor, la velocidad de deformación y desde ya de la composición química del acero, que contempla los componentes básicos y sus elementos de aleación. Es conocido que la formación de los precipitados ocurre de manera incoherente en la fase austenítica, inducida por la deformación plástica. Los precipitados tienen un tamaño del orden del nanómetro, de formas cúbicas o redondas y ubicadas a lo largo de la matriz y en los límites de grano de la austenita original.

1.6 Captura de intersticiales

Cuando las impurezas se encuentran con los defectos de la red son atrapadas en los mismos por ser su localización energéticamente favorable [8]

La captura generalmente se ilustra mediante un diagrama de energía potencial como el de Fig. 1.21.

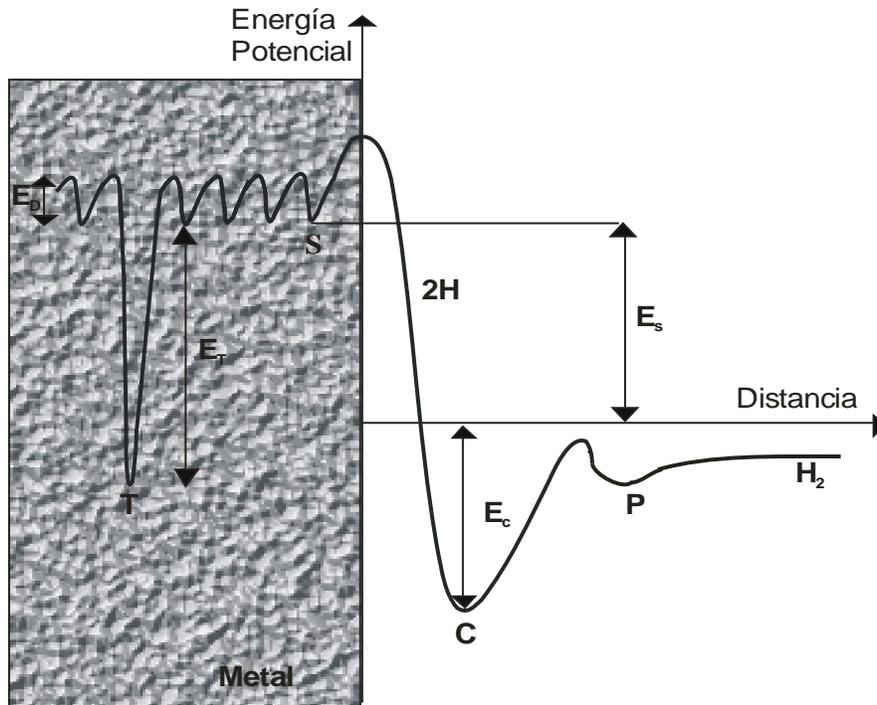


Figura 1.21 Diagrama esquemático de energía potencial vs. distancia, mostrando niveles de energía para el hidrógeno adsorbido físicamente (P), químicamente (C), disuelto (S) y atrapado (E_s es la entalpía de solución, $E_T = E_B$ la entalpía de captura, E_c la entalpía de quimisorción y E_D la energía de activación para la difusión).

El modelo se caracteriza por tener una energía potencial menor que la de otros sitios intersticiales que lo rodean. La energía requerida por el intersticial para saltar dentro de la trampa es la misma que la necesaria para saltar a otro sitio intersticial adyacente, pero la requerida para saltar fuera de la misma es mayor.

La energía adicional requerida para abandonar el sitio se llama generalmente energía de enlace a la trampa, E_B . Valores positivos de energía

de solución, E_s , indican que el intersticial se absorbe endotérmicamente, como sucede en el caso de hidrógeno en el Fe BCC.

1.7 Absorción de impurezas

La absorción de una impureza en estado gaseoso en una superficie limpia de metal, en general, se puede resumir en tres pasos (ver Fig. 1.22):

i) **Adsorción física**

A medida que las moléculas del soluto se aproximan a la superficie, son atraídas por fuerzas de Van der Waals y son adsorbidas físicamente en el punto P.

ii) **Quimisorción**

Si las moléculas de soluto adsorbidas físicamente, alcanzan el punto D, los átomos de la impureza se hacen termodinámicamente más estables que las moléculas, y éstas se disocian en átomos que se unen a los átomos del metal por enlaces covalentes en el punto C.

iii) **Absorción**

Los átomos de la impureza que alcanzan suficiente energía como para superar la barrera de energía potencial de la superficie en el punto S, pueden entrar en el metal como un soluto intersticial.

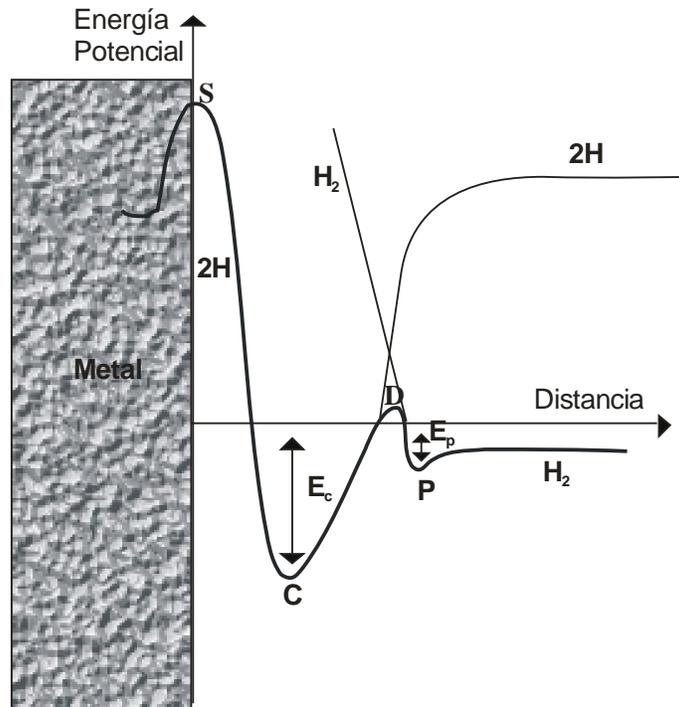


Figura 1.22 Diagrama esquemático de la energía potencial vs. Distancia, mostrando las energías de adsorción física (E_p en P) y química (E_c en C) del hidrógeno sobre una superficie metálica.

1.8 Interacción metal-hidrógeno

Ohata y col proponen un nuevo modelo para evaluar la fractura inducida por hidrógeno de aceros de alta resistencia y/o sus soldaduras. En este modelo se propone una nueva fuerza que maneja la fractura inducida por hidrógeno, la tensión por hidrógeno Weibull [9], se propone sobre la base del modelo Beremin [10], donde la reducción de la energía cohesiva debida al hidrógeno difusible es implementada en un modelo local de fractura inestable. La tensión por hidrógeno Weibull, que aumenta no solo por la tensión local sino por el contenido de hidrógeno difusible, puede ser independiente de

parámetros geométricos de los componentes tanto como del contenido de hidrógeno. La validez de la tensión por hidrógeno Weibull se demuestra por ensayos de carga realizados a diferentes valores de tensión y con varios contenidos iniciales de hidrógeno.

Akiyama y col estudiaron la susceptibilidad a la fragilización por hidrógeno de aceros de alta resistencia sometidos a corrosión atmosférica. Muestras de estos aceros se sometieron a ciclos de corrosión húmeda/seca después de la deposición de NaCl. Se obtuvo la máxima concentración de hidrógeno difusible alrededor de la superficie mediante análisis de desorción térmica, después de someter las muestras a humedad elevada para forzar el ingreso de hidrógeno y homogeneizar el contenido de hidrógeno a través de la capa de óxido. A pesar de disminuir la velocidad de corrosión, se determinó que no disminuyó el contenido de hidrógeno en las muestras. Se demostró que la disminución del pH en la capa interna de óxido promueve el ingreso de hidrógeno en el interior del acero [11].

Elhoud y col realizaron la investigación del comportamiento de los aceros inoxidables súper dúplex cuando están en solución ácida. Se indujo el inicio de las fisuras que se hicieron evidentes en los defectos metalúrgicos de la fabricación y el servicio. Se estudió la fragilización por hidrógeno de muestras después de una carga catódica de 48 horas en H_2SO_4 0,1 N. Se estudiaron los cambios metalúrgicos producidos por la fragilización en los cuatro niveles de trabajado en frío (4, 8, 12 y 16% de deformación plástica). Después de la carga catódica las muestras fueron ensayadas a rotura y se evaluaron las características de las fracturas mediante microscopía de baja y

alta magnificación. La microscopía confirmó el efecto marcado que tiene el trabajado en frío en la fragilización [12].

Ismer y col investigaron las tendencias químicas a la difusividad y solubilidad de hidrógeno en aceros austeníticos de alto manganeso, utilizando la teoría del funcional de la densidad (DTF). Teniendo en cuenta el límite de hidrógeno diluido se observa un fuerte efecto volumétrico en la energía del átomo de hidrógeno en la red causado por el manganeso y el carbono localizados de forma sustitucional e intersticial respectivamente. Aumenta la solubilidad y la difusividad de la impureza hidrógeno en la aleación del acero que contiene carbono y manganeso comparado con el hierro puro. Utilizaron cálculos Monte Carlo para estudiar la cinética, que demuestran que las impurezas pueden encontrar canales de difusión en presencia de cadenas H-Mn. Explicaron por qué aceros al manganeso tienen una tendencia más marcada a la fragilización por hidrógeno, comparados con los auténticos convencionales [13].

Kishi y Takano estudiaron los efectos de la fragilización por hidrógeno mediante ensayos de fatiga a flexión rotativa del acero inoxidable 304 cargado catódicamente en fase austenítica. El hidrógeno disuelto disminuye la resistencia a la fatiga, mejora la plasticidad e induce la transformación martensítica. El hidrógeno puede proveer el inicio de grietas en bandas de deslizamiento [14].

Dabah y col relacionaron el atrapamiento de hidrógeno y la evolución de la transformación martensítica en aceros inoxidables súper dúplex que se han cargado catódicamente en solución ácida. El objetivo fue determinar el rendimiento del atrapamiento de hidrógeno y la transformación de fase.

Mediante DRX y microscopia SEM siguieron la evolución de la microestructura. Encontraron que la concentración de hidrógeno re-atrapado dependía de la concentración inicial y de la velocidad de calentamiento del acero. La cantidad de hidrógeno resorbido crece a medida que aumenta el hidrógeno difusible [15].

Moon y col realizaron la comparación entre tres aceros microaleados, utilizados para la fabricación de rieles de ferrocarril. Demostraron que la aleación que contenía C-Mn fue más susceptible de fragilizar que otras dos aleaciones C-Cu-M y C-Cr-Cu-Ni. Mediante ensayos en muestras de estas aleaciones realizados antes y después de la carga de hidrógeno, determinaron que la ductilidad en la aleación C-Mn había disminuido marcadamente en comparación con las otras dos, debido a la mayor tendencia a la fragilización [16].

San Marchi y col ensayaron diecisiete muestras de acero inoxidable del tipo aleaciones 304 y 316. Estas aleaciones soportaban hidrógeno interno y externo. Determinaron que la fractura en ambos medios resulta de la competencia entre el hidrógeno, que por un lado afecta la ductilidad y por el otro lado ayuda a la propagación de grietas. Asimismo demostraron que el hidrógeno provoca la localización del proceso de fractura, lo que es más evidente en aleaciones de bajo contenido de níquel y a bajas temperaturas [17].

Tsuchida y col estudiaron el efecto que produce el hidrógeno en aceros de bajo carbono, como el JIS S10C, que contiene un bajo contenido de perlita. Examinaron la dependencia entre la vida a la fatiga y la velocidad de deformación. De acuerdo al análisis térmico de desorción (TDA) el hidrógeno

absorbido fue entre 0.5-1.5% en masa. La parte principal del hidrógeno se disuelve en la matriz y el resto queda atrapado en la perlita. Esta pequeña cantidad de hidrógeno reduce severamente la vida a la fatiga, incluso en este acero que se considera poco susceptible a la fragilización por hidrógeno. Cuando mayor es la cantidad de hidrógeno absorbido, menor es la vida a la fatiga. La absorción de hidrógeno también aumenta la amplitud de la tensión. El examen fractográfico reveló que el proceso de fractura se realiza porque el hidrógeno gasifica en las interfaces entre la matriz y las inclusiones no metálicas. La atmósfera de gas hidrógeno a alta presión mantiene el contenido de hidrógeno alrededor de la inclusión. Esto ayuda a la iniciación de la grieta en la interfase de la inclusión y también contribuye a la propagación de las grietas, además ayuda la propagación de la fisura a través de la fractura provocando la forma típica de “boca de pescado”. Las vacancias juegan un papel importante tanto en la iniciación de las fisuras como en su propagación y determinan su resistencia a la fatiga. La amplitud de la tensión se cree que está influenciada también por las vacancias que están producidas por el movimiento de las dislocaciones de borde. Cuando estas vacancias se estabilizan por hidrógeno se reduce la resistencia a la fatiga, por el aumento en la amplitud de la tensión. La resistencia a la fatiga disminuye con un ensayo de baja velocidad de deformación. La amplitud de la tensión muestra una dependencia negativa con la velocidad de deformación. Esto está de acuerdo con la forma del envejecimiento dinámico por deformación (DSA). Considerando las vacancias estabilizadas por hidrógeno, la DSA se produce por la interacción entre las dislocaciones y el ente par vacancia-hidrógeno [18].

Blach y col Investigaron la influencia de la carga de hidrógeno en el comportamiento a la tracción a temperatura ambiente y el comportamiento a la fractura de dos juntas disímiles. Las juntas soldadas eran ferrítico/ferrítico o ferrítico/austenítico. Los ensayos de tracción fueron realizados utilizando probetas con entallas circunferenciales. La posición de la entalla fue localizada individualmente en distintas regiones de la junta soldada entre la zona afectada por el calor (HAZ) o el metal soldado (WM). La aplicación del cargado de hidrógeno tiene un efecto empobrecedor de la resistencia y plasticidad de la junta soldada ferrítico/perlítico. El cargado de hidrógeno tiene solo una pequeña influencia en la resistencia de la junta soldada ferrítico/perlítico, pero muestra el efecto empobrecedor más remarcable sobre la plasticidad. En el estado sin carga de hidrógeno, todas las regiones estudiadas de las juntas soldadas fracturaron de manera dúctil. La falla se inició en partículas de segunda fase y/o en inclusiones. Después de la carga de hidrógeno en contraste la falla se inició en la vecindad de las partículas medibles y mostraron una transición de la fractura desde la manera dúctil a transgranular y/o casi clivaje [19].

Martin y col afirmaron que la forma de cuasi clivaje de la superficie de fractura inducida por hidrógeno es la más común. A pesar de la frecuencia con que se observa esta superficie es desconocida la relación con la microestructura subyacente. Se realizó un estudio por una combinación de reconstrucción topográfica con fractografía por microscopía de electrones secundarios y microscopía de transmisión de electrones de un lugar específico de la microestructura. Se mostró que las formas de la fractura de cuasi cibaje están relacionadas con las bandas de deformación altamente localizadas

y superficiales. Por otra parte se demostró que la superficie de fractura surge del crecimiento y coalescencia de huecos que se inician y se extienden a lo largo de la intersección de las bandas de deslizamiento. Este tipo de mecanismo y proceso es totalmente consistente con la ganancia de hidrógeno y la localización del proceso plástico [20].

Takayama y col realizaron un análisis de la difusión de hidrógeno en un tubo de acero sometido a presión interna que sufrió una fisura en la superficie interior. En la difusión del hidrógeno encontraron que el flujo de este no solo está impulsado por el gradiente de concentración, sino además por el gradiente de presión hidrostática. Este es un problema múltiple acoplado de fenómenos físicos como difusión de hidrógeno y un campo de esfuerzos. Para la ecuación de la difusión de hidrógeno se tomó como condición de contorno para la concentración de hidrógeno en la superficie interior del tubo a la fugacidad de la molécula de hidrógeno. Los investigadores emplearon el método de elementos finitos para realizar el análisis de la difusión de hidrógeno y el análisis de tensiones. Así lograron determinar la concentración de hidrógeno en la punta de una grieta por la variación de la magnitud de la presión y la longitud de la grieta. Además analizaron la relación entre la concentración máxima de hidrógeno y un máximo en el parámetro no lineal de fractura mecánica de desplazamiento de apertura de punta de grieta [21].

Baer y col investigaron la dinámica del hidrógeno en una superficie de Ni(111). El propósito fue comprender la reacción de recombinación del hidrógeno sub-superficial en la superficie del sitio de níquel. El análisis se basó en las moléculas biatómicas insertadas en la superficie potencial. Este potencial permite una evaluación consistente de los caminos diferentes que

toma el hidrógeno en los sitios de níquel. Se encontró que el camino de la recombinación del hidrógeno subsuperficial implicaba el cruce de una barrera de energía potencial. Debido a la pequeña masa del hidrógeno, el camino primario de reacción a bajas temperaturas se produce a través de un túnel. Estudiaron en detalle el transporte de hidrógeno sub-superficial activado a un sitio de la superficie. Estos autores demostraron que la dinámica de túnel está dominada por el movimiento relacionado del hidrógeno y los sitios de níquel. Construyeron y utilizaron una correlación total entre la descripción cuántica y dinámica en un entorno multimodal. Afirmaron que el método del hamiltoniano sustituto representó el efecto del sitio de níquel sobre la dinámica del hidrógeno, considerado como un sistema de dos niveles [22].

Oishi y col midieron los positrones lentos reemitidos desde la superficie limpia de Ni(111) con saturación de hidrógeno. Observaron una reducción en la reemisión de positrones debida a la absorción de los átomos de hidrógeno, para el caso en que la cobertura esté saturada [23].

Nagai investigó la forma que tiene el diagrama de fase para el hidrógeno absorbido en una superficie Ni (111). Propone un diagrama de fase para el sistema H/Ni (111), donde se considera la existencia de fases adicionales $p(2 \times 2)$ a la fase (2×2) [24].

Hagi realizó mediciones del coeficiente de difusión de hidrógeno en hierro libre de trampas mediante la técnica de permeación electroquímica entre 278 K y 518 K. Este autor encontró que para purezas del 99,99 % en masa de hierro, el coeficiente de difusión es poco influenciado por los átomos de impureza y presenta la relación del mismo con la temperatura [25]. También analizó el espectro de evolución térmica del hidrógeno en aceros de bajo

carbono [26]. La introducción por polarización catódica de grandes cantidades de hidrógeno en este tipo de aceros produce ampollas, micro fisuras y dislocaciones. El autor propuso que el hidrógeno existe como átomos disueltos en la red de hierro, como átomos atrapados en los defectos y como gas precipitado en cavidades, como ampollas y micro fisuras.

Young y Scully investigaron la difusión y captura de hidrógeno en aluminio de alta pureza usando técnicas de desorción térmica programada. Reportaron tres clases de sitios con energías de desorción diferentes que están asociados a sitios intersticiales, dislocaciones y vacancias. La energía de enlace a la trampa para vacancias resulta superior que para dislocaciones [27]

Kuramoto y col llevaron a cabo cálculos de tiempo de vida de positrones en vacancias y dislocaciones en níquel y hierro. Los resultados indican valores de energía inferiores para una dislocación de borde al hallado para una vacancia simple [28].

Kasuya y Fuji estudiaron la difusión en sólidos con múltiples tipos de trampas. El coeficiente de difusión del hidrógeno se hace muy pequeño cuando la temperatura cae por debajo de 373 K. Los valores experimentales son menores que los extrapolados de la relación de Arrhenius, a altas temperaturas. Esto se debe a la captura de hidrógeno en bordes de grano, dislocaciones, vacancias y otros etc. El transporte de átomos libres estaría influenciado por la concentración inicial de trampas [29].

Bhatia y Sholl estudiaron la quimisorción y difusión del hidrógeno en los sitios debajo de una superficie escalonada de níquel. Utilizaron ondas planas para el cálculo de la teoría de la densidad funcional, con el objeto de explicar la unión y la difusión del hidrógeno con tres superficies planas de Ni

como Ni s(100d), Ni s(110d) y Ni s(111d) y dos superficies escalonadas de Ni como Ni s (210d) y Ni s(531d). Sobre cada superficie identificaron los sitios más favorables de adsorción, considerando la energía y la estabilidad de los diversos sitios de unión. Se encontró que en la superficie plana de Ni donde las interacciones adsorbato adsorbido eran relativamente débiles, la energía de enlace era similar en las cinco superficies que fueron estudiadas. Los autores propusieron caminos mínimos para la energía de difusión del hidrógeno en la superficie de níquel y en los sitios por debajo de la superficie [30].

Abraham y Altstetter encontraron que en aceros austeníticos inoxidables la tensión de fluencia se incrementa con el contenido de hidrógeno en el material. Observaron además fluencia discontinua a temperatura ambiente en muestras con alto contenido de hidrógeno y reducción de la ductilidad a temperaturas intermedias [31].

Kimura demostró experimentalmente que el hidrógeno en hierro de alta pureza incrementa el movimiento de las dislocaciones de hélice térmicamente activadas. Este autor sostiene, además, que el efecto ablandamiento-endurecimiento es muy similar al del carbono, según se tenga una concentración de impurezas por debajo o por encima de la crítica. Estos efectos también pueden ser causados por la adición de solutos sustitucionales, como níquel y silicio [32].

Fukai estableció diagramas de fase de sistemas binarios metal-hidrógeno y reportó curvas de compresión de hidrógeno intersticial en hierro. A temperaturas y presiones altas se forma un gran número de vacancias transformando a los hidruros en más estables termodinámicamente [33, 34].

Adachi e Imoto realizaron cálculos ab-initio en metales de transición FCC y encontraron que la interacción hidrógeno-metal causa la reorganización de la densidad de carga alrededor de los átomos del metal. Se transfieren cierta cantidad de electrones desde el metal al hidrógeno, formándose un enlace covalente entre el orbital 1s del H y los orbitales d del metal. El enlace metal-metal se modifica por dicha interacción [35].

Adachi calculó los estados electrónicos de valencia para átomos intersticiales, como el hidrógeno, y para aleaciones sustitucionales. En el caso de las aleaciones intersticiales, los efectos que se producen en la aleación son causados por la modificación que se produce en el enlace metal-metal alrededor del átomo intersticial. En el caso de las aleaciones sustitucionales, el estado electrónico es afectado fuertemente y se produce una reorganización del enlace covalente [36].

Nordlander y col establecieron que en los metales con alta densidad electrónica cualquier situación que disminuya la densidad, por ejemplo los defectos, incrementa la estabilidad del hidrógeno como impureza. Los átomos de hidrógeno tienden a lograr su energía mínima fuera del centro del defecto, cerca de los átomos del metal [37].

Minot y Demangeat estudiaron la estructura electrónica de FeH en fases BCC y HCP. Los resultados indican que el calor de formación es endotérmico y que los sitios tetraédricos son los preferidos para la localización del hidrógeno en ambas geometrías [38].

Krasko y Olson realizaron cálculos sobre un modelo de un borde de grano en Fe BCC y encontraron que existe una interacción débil entre el hidrógeno y los átomos de hierro vecinos, que consiste en una hibridización

s-pd [39].

Krasco en estudios realizados en hierro y tungsteno revelaron que impurezas como nitrógeno, oxígeno, fósforo, azufre y silicio debilitan la cohesión intragranular, resultando en un debilitamiento del borde de grano, mientras que la presencia de boro y carbono refuerza el enlace metal-metal. Este autor sostiene que el hidrógeno no contribuye con un electrón a la banda d del hierro, sino que forma una banda fuertemente localizada por debajo de los estados enlazantes del hierro [40].

De Vita y Gillan estudiaron las energías y la estructura electrónica del hidrógeno como impureza aislada en una matriz de aluminio y en el sistema aluminio-vacancia. Reportaron que los sitios tetraédricos son energéticamente favorecidos sobre los sitios octaédricos y que el hidrógeno se ubica cercano a la vacancia en una posición fuera del centro de la misma [41].

Angelo y col analizaron las energías asociadas a la captura de hidrógeno por defectos en la red de níquel. La comparación de los resultados con datos experimentales sugiere que el proceso de fragilización se parece al de captura de hidrógeno en bordes de grano y en dislocaciones de Lomer [42].

Itsumi y Ellis investigaron las propiedades electrónicas de hidrógeno en hierro BCC. Encontraron que el hidrógeno intersticial disminuye significativamente el orden del enlace local Fe-Fe actuando sobre distancias dentro de los 0,3 nm, demostrando así el proceso de decohesión en la red. La interacción Fe-H se produce principalmente entre los orbitales 4s del Fe y 1s del H. El hidrógeno en combinación con una vacancia ocupa una posición corrida del sitio octaédrico hacia la vacancia, siendo esto consistente con resultados experimentales [43]. Estudios de la estructura electrónica en bordes

de grano en hierro BCC muestran que el hidrógeno reduce la fuerza del enlace Fe-Fe debido a la reducción de la ocupación 4s y 4p del átomo de hierro primer vecino [44].

Pressouyre estableció que es necesario alcanzar una concentración crítica de hidrógeno en sitios potenciales de falla para que se inicie la fractura [45].

Weber y col desarrollaron cálculos de energías y estructura electrónica de pares de hidrógenos como función de la separación interatómica. El hidrógeno prioriza sus enlaces con los átomos del metal y en algunos casos como el de metales de tierras raras, los pares de hidrógeno pueden ser energéticamente preferibles. El enlace H-metal está caracterizado por una transferencia de carga desde los átomos del metal al hidrógeno, mientras que los átomos de hidrógeno involucrados en el par molecular son neutros [46].

Fu y Pantier estudiaron el comportamiento electrónico en la fragilización. Suponen que los enlaces del metal están debilitados por una transferencia de carga desde el átomo de hierro ubicado en la zona adyacente al átomo intersticial [47].

Serebrisky y col calcularon la variación de volumen de la matriz de hierro al introducir un átomo de hidrógeno en el metal. A partir de este estudio se puede determinar cuál es el entorno favorable para ubicar el hidrógeno. Los resultados coinciden con los valores obtenidos experimentalmente [48].

Zacroczymski determinó en aceros ferríticos hidrogenados, por el método electroquímico de permeación, que el 2.3 % del hidrógeno queda

retenido en las cavidades y defectos y que el porcentaje restante se elimina al dejar de estar en contacto con el medio [49].

Parkins estudió la corrosión intragranular en distintos aceros ferríticos hidrogenados sin traccionar y evidencia la alta susceptibilidad de este material al ataque por hidrógeno [50].

Stone y col observaron por microscopía electrónica, la separación de los bordes de grano en aceros ferríticos previamente hidrogenados, debida a la fractura intragranular. En aceros con alta densidad de carburos este fenómeno se acentúa debido a la reacción química entre los carburos y el hidrógeno al formar metano [51].

Hannuhännien y col observaron a partir de estudios por difracción de rayos X la formación de martensita α' y ε inducidas por hidrógeno, indicando que ambas tienen la misma capacidad de producir la fragilización del material [52].

Tsoubi y Yamada demostraron que el inicio de las fracturas no se produce en las fisuras intragranulares sino en las inclusiones, ya que el hidrógeno induce huecos alrededor de las mismas [53].

Hooijmans y Ouden trabajaron con muestras de hierro puro soldadas en una atmósfera H/Argón y determinaron que la cantidad de hidrógeno absorbido depende de la presión parcial del hidrógeno y de la temperatura del arco. Al enfriarse la muestra, el hidrógeno se pierde pero una fracción del mismo queda retenido en los defectos y produce la fragilización [54].

Luppo y Ovejero García estudiaron soldaduras en aceros donde se ha presentando una estructura duplex de austenita y ferrita. El hidrógeno se acumula en la interfase ferrita-austenita y un mayor contenido de ferrita

provoca el aumento del porcentaje de fragilización. Cuando en la red metálica hay hidrógeno se produce una disminución de la energía de la falla de apilamiento [55]. En otro trabajo, los autores relacionan la concentración de tensiones en un material traccionado con la energía de la falla de apilamiento, demostrando que cuando ésta disminuye se produce una mayor acumulación de hidrógeno [56].

Baranov y col investigaron los mecanismos atómicos de propagación de fisuras en metales BCC y FCC puros y con hidrógeno. Estos autores demostraron que la fuerza interatómica juega un papel importante en la fragilización. El aluminio y el hierro puro no son fragilizados. En presencia de impurezas gaseosas pueden ocurrir situaciones diferentes. En aluminio el hidrógeno se desorbe y el material retiene su ductilidad. En hierro, el hidrógeno forma atmósferas de Cottrell alrededor de las dislocaciones y suprime su movimiento y generación. Además, si las impurezas se concentran en el extremo de la fisura, puede ocurrir una transición de fase acompañada por una propagación de la fisura. Después de la desgasificación, el material recobra su ductilidad [57].

Hu y col describieron cualitativamente el proceso de fragilización por hidrógeno de un cristal de hierro BCC. Este proceso incluye: nucleación de la cavidad, unión de la cavidad y finalmente, fractura. La nucleación de la cavidad, en la fase temprana de la deformación, ocurre en el plano (110) en el corte del área de la muestra con más de tres átomos de hidrógeno y no depende del contenido de hidrógeno. Las cavidades se unen con otras y la fractura ocurre sobre el plano mientras progresa la deformación. El paso de la deformación por unión de la cavidad y la fractura decrece logarítmicamente

con el incremento del contenido de hidrógeno, mientras que ni la cavidad ni la fractura ocurren, incluso a deformación máxima del 50%, en el caso sin hidrógeno [58].

Tateyama y Ohno investigaron la estabilidad y las propiedades del enlace hidrógeno-vacancia (VH_n). Estos autores demostraron que el complejo más estable a una presión de 1 bar de hidrógeno es VH_2 [59]. En trabajos anteriores se había postulado que VH_6 era más estable. También investigaron el efecto del hidrógeno en la "clusterización" de las vacancias. Los autores encontraron que V_2H_4 , formación obtenida ligando dos complejos VH_2 , es energicamente favorable. Los pares de hidrógeno en ambos complejos se alinean en la misma dirección. Esto hace pensar en la posible formación de polímeros V_nH_{2n} . Mencionaron, además, que la presencia de hidrógeno induce anisotropía en la "clusterización" de vacancias, con posibles implicancias en el fenómeno de fragilización por hidrógeno [60,61].

Carr y Mc Lellan estudiaron el comportamiento termodinámico y cinético de sistemas metal-vacancia-hidrógeno con el fin de describir la formación de clusters vacancia-hidrógeno [62].

Pistonesi y col estudiaron la interacción de uno y dos átomos de hidrógeno en hierro BCC conteniendo una vacancia. La interacción es más fuerte cuando los hidrógenos se ubican cerca de la vacancia y en posiciones excéntricas. Sugirieron, además, la formación de un par H-H con distancias interatómicas mayores que la de las especies moleculares [63].

Juan y Hoffmann investigaron el enlace H-Fe en Fe BCC con una vacancia. El hidrógeno se ubica en un sitio tetraédrico desplazado hacia la vacancia. La fuerza del enlace Fe-Fe de los primeros vecinos se ve disminuída

por la formación de un enlace Fe-H que involucra principalmente los orbitales 4s del Fe y 1s del H [64].

Hoelzel y col estudiaron los efectos de carga del hidrógeno y deuterio a presiones elevadas en las estructuras de aceros inoxidables AISI 304 y AISI 310 utilizando difracción neutrónica de rayos X. Estos estudios revelaron que los átomos de hidrógeno sólo ocupan sitios intersticiales octaédricos en ambos aceros. En el acero AISI 310 no se observaron transformaciones de fase en todo el rango de radios atómicos H/Me hasta ≈ 1 . En los aceros inoxidables AISI 304 se observó formación de martensita, no solamente después de hidrogenarlo a 3,0 GPa (H / Me 0,56), sino también después de aplicarle presiones de 4,0 GPa sin hidrógeno. Los resultados difieren en forma significativa con las publicaciones de estudios realizados sobre el comportamiento de muestras hidrogenadas por carga catódica, donde se observa la presencia de martensita en ambos aceros. Altas presiones de hidrogenación y muestras hidrogenadas católicamente producen distintos comportamientos de transformaciones de fase. Las diferencias podrían ser explicadas por las distintas distribuciones que resultan de los diferentes estados de tensión [65].

Oriani analizó el fenómeno originalmente denominado “fusión en frío” y el comportamiento de la introducción y salida del hidrógeno y la estabilidad de los isótopos del hidrógeno en los metales. En primer lugar estudió el comportamiento termodinámico de sistemas de soluciones metal-hidrógeno y sus entalpías, las interacciones H-H, el efecto de un tercer elemento, la distribución de isótopos en interfases, la ocupación de sitios, y finalmente el volumen molar del hidrógeno en las soluciones metálicas. Este estudio se

centró en la cinética de difusión del hidrógeno en las celdas metálicas y la dependencia a temperatura ambiente y superiores con la concentración del hidrógeno, la masa de isótopos y la concentración de terceros elementos. Se marcó la diferencia entre los efectos en la movilidad y los efectos asociados con las soluciones- no ideales. Se analizó mediante la teoría de trampas, la disminución de la difusividad originada por las interacciones atractivas que ejercen los defectos, como son los generados por el trabajado en frío. Se consideró la difusión del hidrógeno a lo largo de los límites de grano y los núcleos de las dislocaciones, como también la difusión como consecuencia de los gradientes de potencial eléctrico, temperaturas o esfuerzo mecánico. Cuando el hidrógeno absorbido proviene de un gas molecular a temperaturas y presiones determinadas, la fuerza impulsora para el ingreso del hidrógeno al metal se puede expresar por medio de parámetros termodinámicos, se discuten los impedimentos cinéticos del ingreso de hidrógeno y su variación. Cuando el hidrógeno se introduce por medios electroquímicos o por disociación parcial del hidrógeno en el gas, la fuerza impulsora para la entrada del hidrógeno no puede ser expresada en términos termodinámicos. La entrada y salida del hidrógeno genera esfuerzos mecánicos en el material que modifican la termodinámica del sistema metal-hidrógeno. Estos esfuerzos pueden relajarse con la producción de dislocaciones, fracturas o vacancias y la rotación de granos. La generación de defectos y la decohesión intrínseca producida por la disolución del hidrógeno afectan seriamente las propiedades mecánicas del metal [66].

Jiang y Carter proponen que la energía ideal de fractura de un material con movilidad de impurezas en su seno puede obtenerse en un ciclo

termodinámico de Born-Haber. Se demuestra la ventaja de tener etapas iniciales y finales de equilibrio conectadas a mediciones cuantitativas de energía que pueden ser calculadas por el primer principio de termodinámica. Usando esta aproximación los autores calculan, en base a la teoría del funcional de la densidad (DFT), la energía final de fractura de metales (Fe y Al) en presencia de cantidades variables de hidrógeno. Encontraron que la energía ideal de fractura de un metal disminuye casi linealmente con el aumento de hidrógeno, bajando un 45% al reducir una capa de hidrógeno a la mitad. Esto provoca una reducción de la cohesión en la red metálica y provee información del mecanismo de debilitamiento en presencia de átomos de hidrógeno [67].

Yamazaki y Lijima encontraron que la difusión del hidrógeno en metales a presiones elevadas es importante y ésta se produce debido al aumento considerable de vacancias en el metal, ya que la difusión en un metal se reprime bajo condiciones de presión hidrostática. Estudiaron el efecto de la interdifusión y difusión de impurezas a presiones elevadas de hidrógeno en el sistema Au-Fe y su notable diferencia en la solubilidad del hidrógeno con los sistemas Fe y Au sometidos a altas presiones de hidrógeno [68].

Wen y col investigaron la interacción del hidrógeno con superficies de Fe BCC perfectas y conteniendo vacancias. Los estudios revelan que el hidrógeno se acumula en la punta de la grieta induciendo el fenómeno de fragilización por hidrógeno [69].

Jiang y Carter encontraron que el hidrógeno se aloja más preferentemente en la superficie del material que en su interior. Se predice que la disolución del hidrógeno en el seno del material es endotérmica. El hidrógeno ocupa sitios tetraédricos de la red Fe BCC y en un amplio rango de

concentraciones. Esto concuerda con la baja solubilidad del hidrógeno en hierro puro, como es experimentalmente bien conocido. Se predice que en el primer paso de absorción, el hidrógeno ocupa la subcapa profunda de sitios tetraédricos de la superficie del Fe(110) y la subcapa superficial de sitios tetraédricos del Fe(100). Se ha observado que la difusión de hidrógeno en el seno del Fe BCC no sigue ni una trayectoria recta, ni una trayectoria curva; ni se efectúa a través de los sitios octaédricos debido a la gran barrera energética y al rango de ubicaciones transitorias. Se discuten los efectos cuánticos de la difusión del hidrógeno en el interior del hierro [70].

Beck y col han desarrollado una investigación de la difusión de hidrógeno electrolítico a través de distintas membranas de aceros: (1) acero policristalino Armco; (2) acero Armco cristalino simple; (3) zona de acero refinado; y (4) A.I.S.I. 4340. Se investigó la dependencia de la velocidad de permeación a temperaturas y cargas a través de los aceros (1) y (4), mientras que los aceros (1) a (3) se han estudiado variando las concentraciones de hidrógeno en el metal. Pudo observarse que las impurezas y los bordes de grano tienen efectos despreciables en la velocidad de permeación de hidrógeno. Las tensiones aumentan la solubilidad del hidrógeno en la red [71].

Brouwer y Griessen calcularon las energías de sitios, las entalpías de solución e interacciones efectivas H-H de largo alcance en metales de transición [72].

Gavriljuk y col estudiaron recientemente la energía estructural, los estados de densidad electrónicos, su distribución espacial y el módulo elástico en soluciones sólidas Fe-H FCC. Utilizando la teoría del funcional de la densidad se ha observado un aumento de la densidad de estados al nivel de

Fermi debido a la presencia del hidrógeno. La densidad de los electrones de conducción se incrementa en la vecindad de los átomos de hidrógeno. El hidrógeno se ubica preferentemente en sitios octaédricos en la red del Fe FCC. Teniendo en cuenta las energías de activación, las líneas de tensión y la distancia entre las dislocaciones en los apilamientos, se ha mostrado que el hidrógeno disminuye el módulo de torsión y afecta las propiedades mecánicas de los aceros austeníticos, pudiendo ser satisfactoriamente interpretado en términos del efecto del hidrógeno en la estructura electrónica del Fe FCC [73].

1.9 Interacción metal - carbono

Nawancy estudió la pérdida en la resistencia mecánica de los tubos de hornos de pirólisis de una industria petroquímica debida a la carburización de los mismos, que ocurre a elevada temperatura. Se encontró que los tubos para conducir gases carbonosos, hechos de fundición de acero resistente al calor, especificación HP45, instalado en los hornos de pirólisis, después de un tercio de su vida sufrían la aparición de grietas longitudinales. Se analizó minuciosamente su microestructura y resultó que las fisuras son de naturaleza intergranular dúctil. Se determinó la correlación de la carburización a alta temperatura con la precipitación masiva de carburos intergranulares y una mezcla de carburos y fase sigma en el interior de la matriz. Se concluyó que la naturaleza altamente reductora de un ambiente rico en carbono y la pérdida de la capa de oxido protector provoca la rápida difusión del carbono al interior de la pared de los tubos [74].

Rowan y Sisson realizaron estudios para determinar el rendimiento de la carburización en aceros para cementación, relacionándolos con los

elementos de aleación que poseen. Determinaron la transferencia de masa y el coeficiente de difusividad del carbono a través de mediciones experimentales por integración de flujo directo. En los aceros con elementos estabilizadores de la austenita, como silicio y níquel, se verificó un aumento de peso menor, ya que la difusividad del carbono a la austenita predomina sobre la cinética de transferencia a la superficie desde el medio. A pesar de la baja difusividad en aceros al cromo – molibdeno, aumentó el coeficiente de transferencia de masa y mejoró la velocidad de evolución del perfil. Se encontró que las difusividades obtenidas por estos métodos experimentales se corresponden con los datos termodinámicos y cinéticos de DICTRA (Diffusion Controlled Transformation). Se utilizó el coeficiente global de transferencia de masa y de difusividad, dependientes de la concentración en varios aceros, los cuales ayudaron a explicar mejor las variaciones observadas en los perfiles de gran profundidad [75].

Gorockiewicz y Qapinski investigaron la capa de carbono depositada sobre un acero después del cementado a baja presión. Realizaron estudios sobre el depósito de carbón mediante microscopía óptica y electrónica, y encontraron que la capa de carbono está compuesta por cristalitas de grafito. En una muestra carburizada que se observó al microscopio óptico, en los granos de austenita previamente existentes se detectó una coloración gris con zonas brillantes. Una observación posterior de la misma zona con microscopio electrónico de barrido SEM demostró que esas zonas son más oscuras. Dentro de las áreas grises el tamaño de los cristales de grafito era de 7 a 20 nm, y dentro de las áreas brillantes de 1 a 7 nm. La etapa de difusión dio un cambio en el sombreado del grano y disminuyó el tamaño de los cristalitas de grafito.

El sombreado gris de los granos está constituido por una mezcla de zonas grises y zonas oscuras. Las áreas de brillo homogéneo están formadas por cristales de tamaño de 1 a 2 nm, y la zona donde la sombra gris no es homogénea, por cristales de un tamaño máximo de 4 nm [76].

Nobili y col estudiaron mediante termogravimetría la cinética de un gas carburizante para cementación de un acero de baja aleación (Pyrowear 53). Se modelaron las curvas de la cinética de la superficie mediante la adaptación del método integral aproximado para estimar el coeficiente de difusión del carbono y la constante de la velocidad de reacción. Estos parámetros fueron evaluados posteriormente a las cementaciones en superficies preparadas de manera diferente. Determinaron que el grado de carburización es bajo cuando la superficie no tiene ningún tipo de preparación previa, relacionando este resultado con el valor bajo del coeficiente de difusividad del carbono. Discutieron la interacción entre la oxidación selectiva de los elementos por la atmósfera carburante y la difusión del carbono. Los procedimientos de pre-tratamiento de las superficies que utilizaron, consistían en una combinación de procesos, como oxidación, reducción y arenado por chorro. Obtuvieron como conclusión que los procesos de pre-tratamiento superficiales más eficaces fueron oxidación en aire seco u oxidación en aire húmedo seguido de chorro de arena [77].

Sudha y col estudiaron acero inoxidable austenítico 316 NL sometido a carburización, utilizando métodos experimentales y modelizando su comportamiento. Mediante difracción de rayos X y análisis basado en micro sonda de electrones, detectaron en la superficie una capa de ferrita de 10 micrones de espesor. Debajo de esa capa superficial descubrieron una capa de

60 micrones de espesor que consistían en carburos $M_{23}C_6$. Estos autores desarrollaron un modelo matemático basado en diferencias finitas para predecir el perfil de carburación de este acero expuesto al sodio. En los cálculos solo consideraron el efecto del cromo en la difusión del carbono. La cantidad de carbono que queda en solución fue determinada a partir del parámetro de solubilidad. Obtuvieron una buena concordancia entre el perfil experimental y el predicho por el modelo teórico. Posteriormente simularon y predijeron el espesor de perfil en caso que este material sea expuesto a las mismas condiciones durante 40 años. Finalmente intentaron predecir los perfiles de carburización mediante cálculos de equilibrio poniendo en consideración las bases de datos cinéticos y termodinámicos que utiliza DICTRA (Diffusion Controlled Transformation) [78].

Abbasi y col utilizaron cálculos de primeros principios en la investigación del efecto del carbono en la energía por falla de apilamiento (SFE) sobre las aleaciones de hierro y carbono (Fe-C). Contemplaron que la SFE es un parámetro crítico que gobierna los mecanismos de plasticidad en las aleaciones Fe-C de alto manganeso (Mn). Durante la simulación explícita de la falla de apilamiento se observó una fuerte dependencia de la energía de la falla de apilamiento con la posición de los átomos de carbonos en la capa con falla de apilamiento y también con la concentración de carbono. Consideraron que para determinar la SFE relacionada con la distribución real del carbono deben contemplarse dos escenarios posibles: la presencia de un equilibrio entre los átomos de carbono en respuesta a la falla de apilamiento o bien que la falla de apilamiento produce la supresión de la difusividad del carbono generando una distribución homogénea de átomos de carbono. Con

estos dos escenarios diferentes se permitió interpretar, dos series de datos experimentales aparentemente contradictorios, donde algunos muestran una dependencia de la SFE casi insignificante con la concentración de carbono, y otros datos muestran una dependencia fuerte. Se concluyó como válida la dependencia profunda de la concentración de carbono con la SFE. Esta última tendencia se encontró constantemente en los cálculos explícitos, de acuerdo a la aproximación de Ising que realiza cálculos mucho más eficientes en la aproximación axial al vecino más cercano. Estos datos fueron decisivos para la selección de los mecanismos de plasticidad específicos en los aceros, como la formación de la transformación martensítica y el deslizamiento de las dislocaciones [79].

Gorockiewicz analizó la cinética de la cementación de los aceros de baja aleación 16Mn Cr5 y el acero CSB 50NIL. El autor demostró que se deposita una capa de carbono en la superficie de la austenita y en los carburos de la austenita durante la etapa de cargado. Se encontró que la capa se interpone en el ingreso de carbono en la profundidad de los granos de austenita. Durante la etapa de difusión la capa depositada sobre la superficie de los carburos, transfieren carbono al interior de los granos de austenita. Tanto esta capa como la anteriormente depositada sobre los granos de austenita, se someten a la descomposición catalítica en carbono e hidrógeno atómico de los radicales y los cristalitos de grafito. Resultando de esto que los átomos de carbono son absorbidos por la superficie de los granos de austenita, luego difunde a la profundidad de los granos de austenita y alternativamente en la superficie de los carburos, haciendo que crezcan los carburos y contribuyendo a un incremento en el espesor de la capa cementada [80].

Loganathan y col estudiaron los efectos de la carburización en la vida útil esperable a la fatiga de árboles de máquinas construidos con aceros aleados. Se motivaron en la posibilidad de mejorar la vida a la fatiga de árboles de transmisión de energía de una prensa a tornillo. Los autores verificaron que para mejorar el rendimiento del proceso de extracción el árbol estaba sometido a cargas mecánicas importantes. Como consecuencia los árboles son susceptibles a fallas por fatiga en la torsión. Los materiales de los árboles, SAAB 709 que tiene propiedades equivalentes a un AISI 4140 se tomaron para tratamientos secuenciales y análisis. Se realizaron procesos de cementación con temperaturas entre 850 y 900 °C, además de tiempos de tratamientos entre 2 y 4 horas. Como medio carburante se utilizó una mezcla de 150 grs. de carbón vegetal, 15 grs. de cloruro de sodio y como medio acelerante para el proceso de cementación se utilizó carburo de bario. Se realizaron posteriormente los ensayos mecánicos, con el objetivo de determinar la dureza y la resistencia a la tracción de las muestras. Concluyeron que las diferentes temperaturas y tiempos de cementación generaron diferentes profundidades de carburización, los cuales tienen una marcada influencia en su límite de duración a la fatiga por cargas de torsión. Este mejoramiento se debió al refinamiento de los granos de austenita que sufrieron el enriquecimiento con átomos de carbono [81].

Gheno y col estudiaron el fenómeno de carburización mediante la exposición de aceros al cromo, tales como el Fe-9Cr y el Fe-20Cr a una mezcla de gases que contenían argón (Ar), dióxido de carbono (CO₂) y vapor de agua (H₂O) en un rango de temperaturas de 650 a 850 °C. Esas atmósferas además de ser oxidantes provocaban la carburización de la aleación a pesar

de formarse una capa externa de óxido. Se encontró que en la interfaz entre la capa de óxido y la aleación había una sobresaturación de carbono y un equilibrio local con el gas carburizante, debido a un bajo potencial de oxígeno y una relación alta entre las presiones parciales del CO (monóxido de carbono) con respecto al CO₂ y por lo tanto una alta actividad del carbono. La validez del modelo termodinámico fue contrastada, ya que se logró un acuerdo entre los valores calculados para la velocidad de carburación y la medición experimental de la velocidad de crecimiento de la fracción volumétrica de carbono que precipitó en la interfaz [82].

Dial y col investigaron la carburación con gas de aleaciones lineales celulares como una nueva herramienta de desarrollo. Este trabajo tuvo el objetivo de generar aleaciones de acero de pared delgada mediante la carburación con gas de estructuras conformadas con polvos de óxidos reducidos de metal sinterizado. Se generaron extrusiones de un acero de baja aleación sin producirse polvo metálico. Se generó como una nueva técnica para obtener estructuras de acero de pared delgada. Se obtuvieron muestras en tiras delgadas de una longitud entre 200mm y 300mm de una aleación equivalente al 4140, pero sin carbono, mediante la extrucción de una pasta formada por óxidos metálicos. Posteriormente se produjo una muestra metálica que tenía todos los elementos de aleación mediante su reducción completa y sinterización, utilizando una atmósfera de 10% H₂ y 90% Ar. La introducción del carbono se logró en 30 minutos mediante el empleo de un gas carburante formado por una mezcla de CO- CO₂. Utilizando un tratamiento térmico adecuado y ensayos de su microestructura, se detectó la formación de una aleación AISI 4140 con la composición equivalente a la convencional. Esta

investigación demostró que puede obtenerse una composición superior a la eutectoide en menos de 30 minutos. Como resultado ha sido desarrollada una nueva técnica para la obtención de aleaciones [83].

Gallo y Dong analizaron el desgaste por rozamiento en seco en pantallas de plasma activo sobre aceros inoxidable austeníticos cementados. Observaron que se mejoran las propiedades tribológicas de esta aleación utilizando tratamientos a baja temperatura para difusión de nitrógeno y carbono. Con este procedimiento se obtuvo una capa de austenita sobresaturada llamada fase S, que exhibe buena resistencia a la corrosión y al desgaste. La nueva tecnología de pantalla activa proporcionó beneficios sobre la técnica convencional de plasma de corriente continua. Este procedimiento produjo una reducción en el potencial eléctrico aplicado para el tratamiento de los componentes, la eliminación de defectos e inestabilidades del tratamiento, como efecto de borde, de arco y de cátodo hueco. En este estudio las muestras de AISI 316 fueron cementados en corriente continua y sometidos a pantalla de plasma en hornos activos. Las capas respectivas de austenita crecida fueron caracterizadas y fue comparado su rendimiento tribológico. Se examinaron con microscopía electrónica SEM las partículas y pistas de desgaste. Se realizó un mapeo EDAX y un mapeo EBSD de la orientación de los cristales en las secciones transversales de la pista de desgaste y por último se utilizó TEM para analizar la sección transversal. Se discutieron finalmente los mecanismos implicados en el desgaste con los resultados de los ensayos realizados [84].

Rouillard y col sometieron una muestra de un acero aleado tipo 9Cr 1Mo, a la acción de una atmósfera carburizante que contenía CO₂ a 550 °C.

Simultáneamente a la formación sobre el material, de una capa de óxido superficial se producía una carburización fuerte. Dichos fenómenos se incrementaban con el tiempo. Se observó que un aumento de la presión del CO₂ desde 1 a 250 bar, inducía una deposición grande de carbono en el interior de la capa de óxido espinoidal Fe_{2.3}Cr_{0.7}O₄ que era rica en Fe y Cr. Para explicar este comportamiento fue generado un modelo con el objeto de entender el proceso de cementado que se llevó a cabo en este trabajo. Para lograr el modelo se propuso la difusión de los gases CO y CO₂ a través de la capa de óxido, la reacción de Boudouard y la difusión del carbono a través del sustrato metálico [85].

Fromm y Hörz establecieron que, en el Fe BCC, los átomos del carbono ocupan los sitios octaédricos de la red, causando una gran distorsión debido al tamaño de sus radios atómicos [86].

Anderson estudió la interacción de hidrógeno, carbono y otros hidrocarburos livianos con superficies de hierro. Sus resultados indican que las interacciones de hidrógeno y átomos de carbono con un átomo de hierro en las superficies debilitan los enlaces Fe-Fe. Este autor reporta la rehibridización de los orbitales del hierro y la formación del enlace Fe-C, constituido a expensas del enlace metálico. El enlace Fe-Fe se debilita de una manera similar cuando el carbono es adsorbido. Se produce una unión fuerte entre el carbono y los átomos de hierro debido a la proximidad de los orbitales 2s y 2p del carbono y la banda s-d de los orbitales atómicos del hierro [87].

Gavriljuk y col analizaron la estructura electrónica del Fe FCC conteniendo nitrógeno y carbono como impurezas. Los autores observaron que los orbitales p del nitrógeno y del carbono forman un enlace con los orbitales d

del hierro vecino más cercano. La interacción metal-impureza está limitada por el ambiente local y es independiente del tipo de átomo intersticial. Los estados electrónicos de los átomos de hierro segundos vecinos son influenciados débilmente por la impureza [88].

Los estudios experimentales de sistemas hierro-carbono indican que el átomo intersticial tiene baja solubilidad en la matriz del hierro, pero debido al empaquetamiento de la estructura BCC tiene una difusividad alta. Lellan e Ishibachi estudiaron este fenómeno y presentaron un modelo donde proponen que los átomos de carbono al difundir ocupan sitios tetraédricos y octaédricos consecutivamente [89]. En aceros los átomos de carbono difunden especialmente a los bordes de grano, reduciendo la concentración de carbono en el seno del material. Este efecto también se observa cuando su concentración alcanza el límite de solubilidad o cuando el incremento de la temperatura causa la precipitación de una segunda fase formada por carburos de hierro o cementita (Fe_3C). Estas cavidades son zonas preferenciales para la acumulación de átomos de carbono. La presencia de carbono también afecta la estructura electrónica del hierro, variando sus propiedades eléctricas.

Myers y col concluyeron que la periodicidad del campo de potencial eléctrico de la red cristalina es perturbada por la presencia del carbono y el desplazamiento de los átomos de la red provoca un aumento en la resistividad [90].

Wadayama y col estudiaron la absorción de CO sobre una superficie de Pt(111) depositada sobre hierro utilizando espectroscopia de absorción de la reflexión infrarroja. Para lo cual expusieron la superficie limpia de Pt (111) a monóxido de carbono y observaron que se establecían bandas de enlace CO-

Pt en el rango 2090 cm^{-1} a 1950 cm^{-1} . Observaron que las intensidades de las bandas de enlace CO-Pt disminuían rápidamente en intensidad, a medida que aumentaba el espesor de hierro [91].

Wu y col investigaron los efectos del carbono en la cohesión del borde de grano en hierro y determinaron que el carbono incrementa la cohesión en el mismo. Comparaciones con resultados posteriores obtenidos para B, S y P muestran que el número de electrones p hibridizados y la anisotropía espacial resultante del enlace con los átomos de hierro circundantes es el factor más importante que determina la fragilización relativa o el comportamiento de aumento de la cohesión, por parte de la impureza [92].

Viswanathan analizó la influencia de microaleantes en la resistencia al creep de aceros ferríticos previamente hidrogenados y encontró que el carbono, entre otros, favorece el fenómeno de decohesión [93].

Adachi e Imoto calcularon los estados electrónicos de valencia para átomos intersticiales, como el carbono y para aleaciones sustitucionales. Los autores concluyeron que en el caso de aleaciones intersticiales, los efectos que se producen en la aleación son causados por la modificación que ocurre en el enlace metal-metal alrededor del átomo intersticial. El carbono intersticial causa un cambio considerable en la estructura electrónica de valencia y en el enlace químico. En el caso de aleaciones sustitucionales, el estado electrónico es afectado fuertemente y se produce una reorganización del enlace covalente [94].

Ishizuka y Chiba sometieron al acero 1 Cr 1Mo a distintos tratamientos térmicos antes de ser hidrogenados, observando que los aceros templados y revenidos son muy propensos al debilitamiento, mientras que los austenizados

y luego enfriados aumentan la resistencia al medio hidrogenante, debido al tamaño y distribución de los carburos formados en la matriz [95].

Hong y Anderson estudiaron la difusión y la segregación superficial de carbono en Fe α . Los autores establecieron que el enlace se produce a través de la interacción entre los orbitales 2p del C y los orbitales 4s y 3d del Fe [96].

Morinaga y col investigaron la estructura electrónica de átomos de C, N y O intersticiales en Fe FCC y hallaron que la fuerza del enlace covalente entre los átomos variaba en el siguiente orden: Fe-C > Fe-N > Fe-O. En particular, la interacción Fe-C presentó, predominantemente un fuerte enlace p-d del tipo σ [97].

Rupprechter y col investigaron la absorción de monóxido de carbono sobre superficies Ni(100) y Pt(111) mediante el monitoreo de la suma de las frecuencias vibracionales. Los investigadores aplicaron este modelo al estudio in situ de adsorbatos a presión moderada o durante reacciones catalíticas [98].

Demirci y col estudiaron experimentalmente la adsorción de monóxido de carbono en una superficie bimetalica Ni/Cu(100), mediante la espectrometría de desorción térmica y teóricamente utilizando la teoría del funcional de la densidad (*DFT*). La superficie bimetalica se formó mediante la evaporación del níquel o mediante la descomposición del carbonato de níquel Ni CO₄. Los investigadores observaron que la adsorción de CO a 180 K producía tres estados nuevos de adsorción con energías comprendidas entre la del CO con superficie limpia Cu (110) y la del CO con superficie limpia Ni (100) [99].

Ohashi y col utilizaron la teoría de densidad funcional (*DFT*) para analizar la disociación del monóxido de carbono sobre una superficie de Ni

(111). Mediante esta teoría se estudió la adsorción del carbono, el oxígeno y el monóxido de carbono. En los estados de transición el CO está enlazado con la parte inferior de la superficie de níquel. El carbono del CO está en un enlace puente y el oxígeno está ubicado en un sitio de primer vecino del enlace puente. La energía de activación que determinaron los autores fue de 106 KJ/mol y observaron que este valor era consistente con los reportados en otros trabajos [100].

Fielicke y col realizaron un trabajo sobre la adsorción de monóxido de carbono en superficie de algunos metales de transición. Estos autores presentaron los resultados del estudio de la interacción de moléculas simples de CO con *clusters* de metales de transición en fase gaseosa en tamaños de 3 a 20 átomos [101].

Sung y Hoffmann estudiaron el enlace entre el monóxido de carbono y las superficies metálicas. Los autores en este artículo presentaron las similitudes y diferencias entre los enlaces del CO con Ni (100), Ni(111), Co(0001), Fe(110), Cr(110) y Ti(0001). En este trabajo se muestra la superposición en las curvas de densidad de estados con la de población orbital. Se observó que cuando se cambia de metal de níquel a titanio, aumenta el nivel de Fermi, lo que provoca que los electrones difusos de los orbitales *d* se combinen para poner más y más electrones en el enlace 2π del CO. Esta es la razón por la que el CO se enlaza con la primera serie de los metales de metales de transición (Fe, Co y Ni) [102].

Jiang y Carter examinaron la adsorción del carbono y su difusión en superficies de Fe (110) y Fe (100) utilizando la teoría de densidad funcional de spin polarizado (*DFT*). Encontraron que los átomos de carbono se unen

firmemente a las superficies de Fe y lo hacen en sitios de alta coordinación. Los autores demostraron que el átomo de carbono se une más fuertemente con la superficie de Fe(100) que con la de Fe(110). En el caso de la difusión del carbono, el átomo de carbono se ubica preferencialmente en los sitios octaédricos en el Fe(110). Observaron que la difusión del carbono en el hierro pasaba a través de estados de transición, donde se coordina el átomo de carbono con cuatro átomos de hierro. Las barreras a la difusión que determinaron los autores fue de 1.18eV y 1.47eV para el Fe (110) y Fe (100) respectivamente [103].

Ryzhov y col estudiaron la forma que se realiza la carburización de aceros al cromo níquel en medio del vacío. Consideraron la forma y las características de las capas de difusión durante la cementación del acero 20Kh2N4A, utilizando acetileno como medio carburizante. Los autores utilizaron el análisis de la estructura de la superficie saturada y el resultado de la cementación para demostrar que la capa de difusión se forma debajo de una capa delgada de carbono condensado en un régimen cinético en el cual la intensidad está determinada por la estructura de la capa de carbono y su velocidad de disolución [104].

Ceschini y col estudiaron experimentalmente el comportamiento al desgaste y a la corrosión del acero inoxidable austenítico AISI 316L utilizando la cementación a baja temperatura *LTC*. Los autores observaron que mediante este procedimiento se obtuvo una capa sobresaturada de austenita, llamada fase S, la cual poseía muy buenas cualidades de resistencia al desgaste. Este comportamiento fue atribuido a la mayor resistencia a la deformación plástica y a una menor adhesividad superficial. En cuanto a la resistencia a la corrosión

encontraron que estaba mejorada ya que en presencia de cloruros este material ofrece mejor resistencia por la formación de una capa superficial muy rica en carbono, que ennoblece a este acero [105].

Si bien se han mencionado las interacciones del hidrógeno y del carbono con dislocaciones, este defecto no será objeto de análisis en esta tesis. Su mención tiene el propósito de comparar y buscar analogías con el comportamiento de borde de grano y vacancias.

Referencias.

- [1] W. D Callister, *Materials Science and Engineering. An Introduction*.3th Edition, John Wiley & Sons Inc, N. Y., (1995).
- [2] D. R. Askeland & P.Phulé, *The Science and Engineering of Materials*, 4th Edition Cengage SA, (2003).
- [3] Jaume Casabó & Gispert, *Estructura Atómica y Enlace Químico*, 3th Edicion. Ed. Reverté, España, (1997).
- [4] ASM International Handbook Committee, Vol. 9, (2005).
- [5] G. Dieter, *Mechanical Metallurgy*, 3th Edition, McGraw-Hill Inc.,(1988)
- [6] Barret, C. S., Massalski T.B., *Structure of Metals*, Pergamon, (1980).
- [7] J. P.Schaffer , *The Science and Desing of Engineering Materials*, Mc Graw Hill Inc. 2th edition (1999).
- [8] C. A. Wert, R. C. Frank, *Ann. Rev. Mater. Sci.* 13 ,139,(1983).
- [9] M. Ohata, T. Omura. F. Minam. *ISIJ International*, Vol. 52 , No. 2, pp. 323–328, (2012).
- [10] F. M. Beremin: *Metall. Trans.*, 14A. 2277,(1983).
- [11] E. Akiyama , K. Matsukado , M. Wang & K. Tsuzaki. *Corrosion Sci.* 52. pp.2758–2765,(2010).
- [12] A.M. Elhoud, N.C.Renton. W.F.Deans, *Inter. J. Hydrogen Energy.* 35. 6455,(2010).
- [13] L. Ismer, T. Hickel , J. Neugebauer”. *Phys. Rev. B* 81, 094111 (2010).

- [14] A Kishi, N Takano .J.Phys.: Conference Ser. 240, 012050, (2010).
- [15] E. Dabah, V. Lisitsyn, D. Eliezer. Mater. Sci. Eng. A 527, 4851, (2010).
- [16] A.P. Moon, R. Balasubramaniam, B. Panda. Mater. Sci. Eng. A 527 .3259, (2010).
- [17] C. San Marchi, T. Michler ,K.A. Nibur , B.P. Somerday. Inter. J. Hydrogen Energy ,35, 9736, (2010).
- [18] Y.Tsuchida, T.Watanabe, T.Kato.T & T.Seto. Procedia Engineering 2. 555, (2010).
- [19] J.Blach, L.Falat, P.Sevc.,[Eng. Failure Analys](#), 18 ,485,(2011).
- [20] M.L. Martin, J.A. Fenske, G.S. Liu, P. Sofronis. I. M. Robertson. Acta Mater. 59, 1601, (2011).
- [21] K. Takayama, R. Matsumoto, S. Taketomi, N. Miyazaki. Inter. J. Hydrogen Energy 36 .1037, (2011).
- [22] R.Baer,Y. Zeiri & R. Kosloff, Phys. Rev B .Vol 55, Nro 16 II, (1997).
- [23] Y. Oishi, T. Wada, I. Kanazawa, K. Fukutani, Y. Murata, Y. Ito, K. Nozawa & F. Komori . App. Surf. Sci, *Vol 241, Issues 1–2*, 28, 169, (2005).
- [24] K.Nagai. Surf. Sci ,Vol 136,1,PL14-L18,(1984).
- [25] H. Hagi, Mat. Trans. JIM, 35,112, (1994).
- [26] H. Hagi, Mat. Trans. JIM, 38,970, (1997).
- [27] G. A. Young, J. R. Scully, Acta Mater. 46, (1998).
- [28] E. Kuramoto, T. Tsutsumi, K. Ueno, M. Ohmura, Y. Kaminura, Comp. Mat. Sci. 14. 28, (1999).

- [29] T. Kasuya, M. Fuji, J. Appl. Phys. 83. 3039, (1998).
- [30] B.Bhatia & D.Soll, J. Chem. Phys 122, 204707, (2005).
- [31] D. P. Abraham, C. J. Altstetter, Metall. & Mat. Trans. A, 26.2849, (1995) .
- [32] H. Kimura, Mater. Sci. Eng. A,199. 239, (1995).
- [33] Y. Fukai, J. Less Comm. Metals, 172 . 8, (1991).
- [34] Y. Fukai, J. Alloys & Compounds 231. 35, (1995).
- [35] H. Adachi, S. Imoto, J. Phys. Soc. Japan, 46.1194, (1979).
- [36] H. Adachi, Materials Transactions, JIM, 38.485, (1997).
- [37] P. Nordlander, J. K. Nørskov, F. Besenbacher, J. Phys. F.: Met. Phys. 16. 1161, (1986).
- [38] C. Minot, C. Demangeat, J. Less-Common Metals 130. 285, (1987).
- [39] G. Krasko, G. B. Olson, Solid State Comm., 79.113, (1991).
- [40] G. L. Krasko, Mat. Sci. Eng. A234.1071, (1997).
- [41] A. De Vita, M. J. Gillan, J. Phys.: Cond. Matter. 4.559, (1992).
- [42] J. E. Angelo, N. R. Moody, M. I. Baskes, Modell. Simul. Mater. Sci. Eng. 3. 289, (1995).
- [43] Y Itsumi, D. E. Ellis, J Mater. Res. 11. 2206, (1996).
- [44] Y Itsumi, D. E. Ellis, J Mater. Res. 11. 2214, (1996).
- [45] G. Pressouyre, Acta Metall., 28. 895, (1979).
- [46] S. E. Weber, F. Liu, S. N. Kana, B. K. Rao, P. Jena, J. Less-Common Metals, 172-174 . 485, (1991).
- [47] C. Fu, S. Painter, J. Mater. Res. 6. 719, (1991).
- [48] S. Serebrisky, J. Abriata, V. Ponce, Proceed. Soc. Arg. de Mater. SAM. 113, (1995).

- [49] T. Zaczoczyski, J. Elect. Chem. 475. 475, (1999).
- [50] R. Parkins, Corrosion, 52. 363, (1996).
- [51] D. Stone, Hydrogen Attack in Cr-Mo Steels at Elevated Temperatures, Cornell University Press, Ithaca, N. Y. (1983).
- [52] H. Hannuhännien, P. Nenones, Hydrogen in Metals, AIME, (1980).
- [53] K. Tsuboi, K. Yamada, Mat. Sci. & Techn. 12. 400, (1996).
- [54] J. Hooijmans, G. Ouden, Mat. Sci. & Techn. 12.81, (1996).
- [55] M. Luppo, J. Ovejero García, Proceed. Soc. Arg. de Mater. SAM (1996).
- [56] M. Luppo, J. Ovejero García, J. Mater. Sci. 20. 2623, (1995).
- [57] M. A. Baranov, A. Yu. Drozdov, V. G. Chudinov, V. Ya. Bayankin, Technical Phys., 45. 427, (2000).
- [58] Z. Hu, S. Fukuyama, K. Yokogawa, S. Okamoto, Modell. & Simul. Mater. Sci. & Eng., 7. 541, (1999).
- [59] Y. Tateyama, T. Ohno, Phys. Rev. B. 67.174105, (2003).
- [60] F. Besembacher, S. M. Myers, P. Nordlander, J. K. Nørskov, J. Appl. Phys. 61. 1788, (1989).
- [61] P. Nordlander, J. K. Nørskov, F. Besembacher, S. M. Myers, Phys. Rev. B. 40. 1991, (1989).
- [62] N. Z. Carr, R. B. Mc Lellan, Acta Mater. 52. 3273, (2004).
- [63] C. Pistonesi, A. García, G. Brizuela, A. Juan, J. Phys. D.: Appl. Phys. 30.1, (1997).
- [64] A. Juan, R. Hoffmann, Surf. Sci. 421.1, (1999).
- [65] M. Hoelzel, S. A. Danilkin, H. Ehrenberg, D. M. Toebbens, T. J. Udovicc, H. Fuess, H. Wipf, , Mater. Sci. Eng A. 384. 255, (2004).

- [66] R.A Oriani,, “The Physical and Metallurgical Aspects of Hydrogen in Metals”. in ICCF4, Fourth International Conference on Cold Fusion, (1993).
- [67] D.E Jiang, E. A Carter, Phys. Rev. B 70 [9 pages], Issue 6, 064102 (2004).
- [68] Y. Yamazaki, Y Iijima, “Enhanced diffusion in γ -Fe and Au by vacancies induced under elevated hydrogen pressure”, Trans. Tech Publication Inc., (2005).
- [69] M.Wen, X.J Xu, S.Fukuyama, K. Yokogawa, Mat. Res. Society, 16, N°12. 3496, (2001).
- [70] D. E .Jiang, E. A. Carter, Phys. Rev., B 70. 064102, I. 6, 9, (2004).
- [71] W. Beck, J. O'M. Bockris, J. McBreen, L. Nanis, Math.& Phys. Soc, 290, No. 1421. 220, (1966).
- [72] R. C. Brouwer, R. Griessen, Phys. Rev. 40. 1481, (1989).
- [73] V. G. Gavriljuk ,S. M. Teus, V. N. Shivanyuk, B. D. Shanina, Phys. Stat. Sol. (a) 204, No. 12, 4249, (2007).
- [74] Y.V. Nawancy. Eng. Failure Anal. 16, 2171. (2009).
- [75] O. K. Rowan, R. D. Sisson Jr.R.D,J.Ph Eq and Diffusion Vol. 30 No. 3 (2009).
- [76] R. Gorockiewicz & A. Qapinski. Vacuum 85 ,429, (2010).
- [77] L. Nobili, P. Cavallotti, M. Pesetti. Met & Mat.Trans.Vol 41 A,460, (2010).
- [78] C. Sudha , N. Sivai Bharasi , R. Anand, H. Shaikh , R.K. Dayal & M. Vijayalakshmi. J. Nuclear .Mat. 402,186, (2010).

- [79] A. Abbasi , A. Dick, T. Hicel & J. Neugebauer. *Acta Mat.* 59 3041, (2011).
- [80] R. Gorockiewicz .*Vacuum* 86 , 448, (2011).
- [81] T.M. Loganathan , J. Purbolaksono , J.I. Inayat-Hussain & N. Wahab. *Mater. Design* 32 .3544, (2011).
- [82] T. Gheno , D.I.Monceau, J. Zhang & D.J.Young. *Corr. Sci.* 53 . 2767, (2011).
- [83] L.C. Dial, T. H. Sanders Jr.,& J. K. Cochran. *Met. and Mat. Trans. A.*Vol 43A, 1303, (2012).
- [84] S. Corujeira Gallo, X. Li. H. Dong. *Tribol. Lett.* 45. 153, (2012).
- [85] F. Rouillard,G. Moine, M. Tabarant , J. C. Ruiz. *Oxid. Met.* 77 .57, (2012).
- [86] E. Fromm, G. Hörz. *Inter. Met. Rev.* 256 . 5,(1980).
- [87] A. Anderson, J. Amer. Chem. Soc. 99(3). 696,(1977).
- [88] V. G. Gavriljuk , Yu. N. Kucherenko , V. I. Moravetki , V. N. Nadutov. L. M. Sheludchenko, *J. Phys. Chem. Solids* 55(11). 1181, (1994).
- [89] R. Mc Lellan, I. Ishibachi, *Trans. Aime.* 233. 1938,(1985).
- [90] S. Myers, M. Baskes, H. Birnbaum, J. Corbelt, G. De Leo, S. Estreicher, E. Haller, P. Jena, N. Johnson, R. Kirchheim, S. Pearton, M. Stavola, *Rev. Mod. Phys.* 64. 559,(1992).
- [91] T. Wadayama,H.Osano,K.Murakami,T.Maeyama & H. Yoshida. *J. Phys. Conf. Ser* 100. 012007, (2008).
- [92] R. Wu, A. J. Freeman, G. Olson, *Phys. Rev. B* 53. 7504, (1996).

- [93] R. Viswanathan, *Damage Mechanisms and Life Assessment of High Temperature Components*, ASM International, (1989).
- [93] H. Adachi, S. Imoto, *J. Phys. Soc. Japan*, 46. 1194, (1979).
- [95] H. Ishizuka, R. Chiba, *Corrosion* 77.14, (1977).
- [96] S. Y. Hong, A. B. Anderson, *Phys. Rev. B*, 40. 7508, (1989).
- [97] M. Morinaga, N. Yukawa, H. Adachi, T. Mura, *J. Phys. F: Met. Phys.* 18. 923, (1988).
- [98] G. Rupprechter, T. Dellwig, H. Unterhalt, J. Freund. *Topics in Catalysis Vol 15, N° 1*, (2001).
- [99] E. Demirci, C. Carbogno, A. Grob, A. Winkler. *Phys. Rev. B* 80, 085421, (2009).
- [100] H. Ohashi, I. M. Ciobica, R. A. Van Santen, 16th Saudi Arabia-Japan Joint Symposium. Dhahran, Saudi Arabia, (2006).
- [101] A. Fielicke, P. Gruene, G. Meijer & D. Rayner. *Surf. Sci* 603, 1427-1433, (2009).
- [102] S. S. Sung, R. Hoffmann, *J. Amer. Chem. Soc.*, 107, 578-584, (1985)
- [103] D. E. Jiang, E. A. Carter. *Phys. Rev. B* 71, 045402, (2005).
- [104] N. M. Ryzhov, A. E. Smirnov, R. S. Fakhurtdinov, A. I. Mordovin. *Met. Sci & Heat Treatment . Vol. 50, Nos. 1 – 2*, (2008).
- [105] L. Ceschini, C. Chiavari, E. Lanzoni, C. Martini. *Mater & Design* 38. 154, (2012).

CAPITULO II

METODOS TEORICOS y METODOS EXPERIMENTALES

2.1 Introducción

La mejora permanente de los procesos tecnológicos, el aumento en la eficiencia en el uso de la energía y la disminución de las emisiones perjudiciales al medio ambiente son un desafío permanente. Esto obliga a optimizar el uso de los recursos energéticos, ya que en la mayoría de los casos se trata de la utilización de combustibles fósiles o sus derivados, razón aún mayor que refuerza la necesidad de la obtención de nuevos materiales.

Estos nuevos materiales tienen que cumplir simultáneamente con diversas cualidades. En primer lugar la capacidad de soportar temperaturas y tensiones mecánicas cada vez mayores. Deben ser ligeros, con el objetivo de disminuir el peso de los componentes y equipos, y deben poseer una vida prolongada que haga prácticamente innecesario su reemplazo. Finalmente deben ser fáciles de obtener mediante el uso de los recursos tecnológicos actuales y lograrse con un bajo costo de producción.

Estas razones fundamentan el desarrollo acelerado de nuevas tecnologías en todas las áreas del conocimiento y en particular en la Ciencia de los Materiales de uso en Ingeniería. Paralelamente a esta necesidad se ha demostrado que esto sólo puede lograrse eficazmente a través de un entendimiento completo de la manera en la que las características atómicas y

moleculares son capaces de modificar el comportamiento de los materiales a escala macroscópica.

Mediante cálculos basados en Mecánica Cuántica se dispone de un medio para entender y predecir las interacciones entre los átomos y las moléculas. Este procedimiento tiene el objetivo de modelar procesos químicos a escala microscópica y sus resultados pueden ser útiles, para interpretar el comportamiento a nivel macroscópico. Los avances significativos logrados en los últimos años, conjuntamente con la evolución vertiginosa de las herramientas computacionales han permitido emprender la resolución de innumerables problemas que antes eran imposibles de abordar y que representan importantes desafíos de Ingeniería aplicada. La aplicación de las tecnologías computacionales atomísticas (Mecánica Cuántica Computacional, Simulaciones Computacionales y la Mecánica Molecular) proporciona una conjunción íntima entre el espacio de la Ciencia de Materiales a nivel básico y los materiales de uso ingenieril.

En el presente capítulo se presentan las herramientas teóricas que se utilizan en los cálculos de adsorción y absorción. Las bases que fundamentan el método ASED-MO (Superposición Atómica y Deslocalización Electrónica), se analizan conjuntamente con el método de cálculo de las poblaciones electrónicas. La utilización de racimos “clusters” y “Slabs” como herramientas para modelar las superficies sólidas, defectos y el concepto de densidad de estados (DOS) también son abordados a continuación. Finalmente se describe brevemente el método de funcional de la densidad SIESTA y los métodos experimentales utilizados.

2.2 Métodos teóricos

En esta sección se describen los métodos teóricos utilizados para realizar cálculos energéticos y de estructura electrónica en los sistemas sólidos y superficies analizadas.

El método ASED (Superposición Atómica y Deslocalización Electrónica) es una modificación del método semiempírico de orbitales moleculares denominad Hückel Extendido, el cual se desarrolla juntamente con el método de cálculo de las poblaciones electrónicas de Mülliken. Una forma de modelar el sólido másico y su superficie es mediante la aproximación de “clusters” (en castellano racimos, que es una agrupación de átomos, de tamaño finito) aplicándose además el concepto de Densidad de Estados (DOS) para el estudio de la estructuras electrónicas. Este es un método aproximado que provee información útil sobre diferentes aspectos de la estructura electrónica y reactividad química. Se trata de una metodología que revela claramente las interacciones básicas que son responsables del enlace químico. La principal virtud del método (y sus modificaciones) es que permite trabajar con sistemas que incluyan metales con numerosos orbitales d (de particular interés catalítico y metalúrgico) y que es posible definir tendencias para realizar comparaciones relativas.

En general la utilización de “clusters” es muy útil para el estudio de efectos localizados, no resultando conveniente para el análisis de efectos de largo alcance. Es por este motivo que además de la aproximación de “cluster“ se utilizarán sistemas extendidos espacialmente y para su estudio se empleara una implementación del método de Tight-binding (enlace fuerte) dentro de la aproximación del método de Hückel extendido.

2.2.1 Teoría de Hückel Extendido y Método ASED

En primer lugar se describirá la teoría relacionada con el método de Hückel Extendido y luego la corrección introducida por el método ASED.

2.2.1.1 Teoría de Hückel extendido (EHT)

Hückel extendido (EH) es un método semiempírico de orbitales moleculares dentro de la aproximación de Combinación Lineal de Orbitales Atómicos (LCAO) [1-7]. Esta teoría supone la aproximación de considerar solamente los orbitales de valencia de los átomos. El Hamiltoniano de los electrones de valencia se toma como la suma de Hamiltonianos de un electrón

$$\mathbf{H}_{val} = \sum \mathbf{H}(i) \quad (1)$$

Donde la forma de $\mathbf{H}(i)$ no se especifica explícitamente. Los orbitales moleculares (OM) se aproximan como combinaciones lineales de los orbitales atómicos de valencia de los átomos (OA). Para una molécula con un total de n orbitales atómicos habrá un total de n orbitales moleculares (OM) construidos a partir de los OA. La función de onda total para los n electrones se toma como producto de los n OM de un electrón. Se asume que los OA son funciones reales y normalizadas tales que la probabilidad de hallar un electrón en el OA φ_i cuando se integra en todo el espacio es igual a uno. Los orbitales moleculares Ψ_α son normalizados y ortogonales.

$$\Psi_{\alpha} = \sum_{j=1}^n c_{\alpha j} \varphi_j \quad (2)$$

$$\Psi_{\alpha} = OM(\alpha) \quad \varphi_j = OA(j)$$

$$\langle \varphi_j | \varphi_j \rangle = \int \varphi_j^* \varphi_j d\tau = 1 \quad (3)$$

$$\langle \Psi_{\alpha} | \Psi_{\beta} \rangle = \int \Psi_{\alpha}^* \Psi_{\beta} d\tau = \delta_{\alpha\beta} \quad (4)$$

Para el Hamiltoniano simplificado (1), el problema es separable en varios problemas de un electrón

$$\mathbf{H} \Psi_{\alpha} = \varepsilon_{\alpha} \Psi_{\alpha} \quad (5)$$

$$\varepsilon_{\alpha} = \frac{\int \Psi_{\alpha}^* \mathbf{H} \Psi_{\alpha} d\tau}{\int \Psi_{\alpha}^* \Psi_{\alpha} d\tau} = \frac{\langle \Psi_{\alpha} | \mathbf{H} | \Psi_{\alpha} \rangle}{\langle \Psi_{\alpha} | \Psi_{\alpha} \rangle} = \langle \Psi_{\alpha} | \mathbf{H} | \Psi_{\alpha} \rangle \quad (6)$$

Los orbitales moleculares son las auto funciones de la ecuación del Hamiltoniano efectivo para un electrón y las energías ε_{α} , los correspondientes autovalores, los cuales son una medida del potencial efectivo ejercido sobre un electrón localizado en el orbital molecular Ψ_{α} .

Los coeficientes $c_{\alpha j}$ se elijen de forma tal que la energía (6) sea minimizada. El sistema de ecuaciones obtenido luego de aplicar el Teorema Variacional [8,9] se expresa en forma compacta en (7). Así se debe satisfacer que el determinante (8) se anule.

$$\sum_{j=1}^n [H_{ij} - \varepsilon_{\alpha} S_{ij}] c_{ij} = 0 \quad (7)$$

$$|H_{ij} - \varepsilon_{\alpha} S_{ij}| = 0 \quad (8)$$

donde

$$S_{ij} = \int \varphi_i^* \varphi_j d\tau = \langle \varphi_i | \varphi_j \rangle \quad (9)$$

$$H_{ij} = \int \varphi_i^* \mathbf{H} \varphi_j d\tau = \langle \varphi_i | \mathbf{H} | \varphi_j \rangle \quad (10)$$

$$\langle \Psi_\alpha | \Psi_\alpha \rangle = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n c_{ai} S_{ij} c_{aj} = 1 \quad (11)$$

La solución de la ecuación polinomial que resulta de la expansión del determinante (8) provee los valores de las n energías orbitales. En la ecuación secular, cada elemento de la matriz S es la integral de solapamiento entre dos orbitales atómicos. Los coeficientes c_{ij} se determinan de la ecuación secular (7) y de la condición de normalización (11) derivada de (4) y (2).

Para resolver (8) el método de EH introduce las siguientes suposiciones:

1) Los elementos diagonales del Hamiltoniano se aproximan mediante los potenciales de ionización de un electrón en el orbital atómico de valencia del átomo aislado (*VSIP*), cambiado de signo [10,11]. Estos valores pueden ser obtenidos de datos espectroscópicos

$$H_{ii} = -VSIP(\varphi_i) \quad (12)$$

2) Los elementos no diagonales del Hamiltoniano (10) son evaluados de acuerdo a la expresión de Wolfsberg-Helmholz [12]

$$H_{ij} = K S_{ij} \frac{(H_{ii} + H_{jj})}{2} \quad (13)$$

Esta expresión (13) pone de manifiesto que la energía de interacción entre los distintos átomos no está restringida a primeros vecinos, sino que incluye a todos los átomos de la molécula, dependiendo del valor del solapamiento entre los orbitales atómicos S (9).

Si bien el parámetro K originalmente era una constante de valor 1.75 [4], mas recientemente se sugirieron modificaciones para mejorar el modelo, finalmente Anderson incluye un factor exponencial en la expresión de K de la siguiente manera [13]

$$K = 1 + ke^{-\delta(R-d)} \quad (14)$$

que es el parámetro usado en el elemento de matriz no diagonal H_{ij} correspondiente a orbitales i y j pertenecientes a dos átomos separados una distancia R , k y δ son parámetros empíricos y el valor de d se aproxima como suma de los radios covalentes [14].

Se toma como conjunto de funciones base orbitales tipo Slater (STO) para la parte radial de los orbitales atómicos [15]. Se considera una expansión simple para los orbitales tipo s y p , y doble para los orbitales d

$$\varphi_{s,p} = r^{n-1} e^{-\xi r} Y_{lm}(\theta, \omega)$$

$$\varphi_d = r^{n-1} [C_1 e^{-\xi_1 r} + C_2 e^{-\xi_2 r}] Y_{lm}(\theta, \omega)$$

Donde n es el número cuántico principal, r es la distancia de los electrones al núcleo, $Y_{lm}(\theta, \omega)$ es la parte angular de la función de onda (l, m son los números cuánticos azimutal y magnético respectivamente), y ξ, ξ_1, ξ_2, C_1 y C_2 son parámetros atómicos tabulados.

Por último se evalúa la energía total del sistema. Se comienza llenando los orbitales moleculares del sistema con el número apropiado de electrones. Esto se realiza siguiendo el principio de Aufbau: se empieza con el nivel de menor energía y se agregan dos electrones por nivel hasta que se termina la cantidad de electrones. Esto genera un conjunto de números de ocupación $\{n_\alpha\}$ donde n_α se define como el número de electrones en el orbital molecular α .

La energía total del método de EH E_{EH} se toma como la suma de las energías de un electrón y esta dada por:

$$E_{EH} = \sum_{\alpha}^n n_{\alpha} \epsilon_{\alpha} \quad n_{\alpha} = 0,1,2 \quad (15)$$

Es importante notar que E_{EH} incluye solamente contribuciones electrónicas.

2.2.1.2 Modificaciones del método ASED

El método EH en su forma original no es en principio capaz de optimizar geometrías correctamente debido a que carece de interacciones repulsivas electrostáticas. Anderson y Hoffmann han demostrado que esta deficiencia puede ser disminuida introduciendo un término correctivo de interacción electrostática de dos cuerpos [16]. La energía total con términos repulsivos se calcula como:

$$E_{tot} = E_{EH} + E_{rep} \quad (16)$$

esta es la expresión de la energía total utilizada en el método de Superposición Atómica y Deslocalización Electrónica (ASED) donde E_{EH} es la energía calculada mediante el método de EH (15) y el término E_{rep} representa la energía repulsiva la cual se puede expresar como:

$$E_{rep} = \sum_A \sum_{B < A} E_{AB} \quad (17)$$

con E_{AB} originalmente calculada por:

$$E_{AB} = \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} - Z_A \int \frac{\rho_B(\mathbf{r})}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{r}|} d\mathbf{r} \quad (18)$$

donde E_{AB} es la energía electrostática repulsiva para la interacción del núcleo A con el átomo neutro B , ambos núcleos separados una distancia R_{AB} con Z_A y \mathbf{R}_A la carga nuclear y posición del átomo A respectivamente, y ρ_B la densidad electrónica del átomo B , siendo B el átomo más electronegativo. La densidad electrónica se calcula utilizando los mismos exponentes de Slater que los del cálculo EH.

2.2.2 Análisis poblacional de Mulliken

Las cargas atómicas y poblaciones de solapamiento se calculan utilizando el análisis poblacional de Mulliken [17]. Para comprenderlo consideremos primero una molécula diatómica para la cual un orbital molecular está dado por

$$\Psi_1 = c_{j1}\varphi_j + c_{k1}\varphi_k$$

La densidad de carga asociada a este orbital molecular, si tiene ocupación doble, es

$$2\Psi_1\Psi_1 = 2c_{j1}^2\varphi_j\varphi_j + 4c_{j1}c_{k1}\varphi_j\varphi_k + 2c_{k1}^2\varphi_k\varphi_k$$

Luego de una integración resultan los tres términos

$$2 = 2c_{j1}^2 + 4c_{j1}c_{k1}S_{jk} + 2c_{k1}^2$$

Esta carga puede ahora ser dividida de la siguiente manera: la primera y tercer fracción está en los centros atómicos i y j , y el término restante del medio es la carga de solapamiento. Mulliken sugiere una forma en que esta carga puede dividirse entre los dos centros y es la de dividir la carga de solapamiento en igual cantidad entre ambos centros i y j .

Basándose en el análisis de Mulliken se puede ahora definir la matriz de población de solapamiento P como

$$P_{ij} = \sum_{\alpha}^n n_{\alpha} c_{j\alpha}^2 \quad (19)$$

$$P_{jk} = 2 \sum_{\alpha}^n n_{\alpha} c_{j\alpha} c_{k\alpha} S_{jk} \quad (20)$$

Recordando que n_{α} es la ocupación del orbital molecular α (15) y la sumatoria se realiza sobre los orbitales moleculares. Los elementos diagonales de P se definen como las ocupaciones netas de los orbitales atómicos, esto es P_{ij} es la ocupación neta del orbital atómico φ_j en la molécula. Los elementos no diagonales de P , P_{ij} constituyen la población de solapamiento entre los orbitales atómicos. La población de solapamiento da una medida de la fuerza del enlace entre dos orbitales atómicos. La suma de todos los elementos de matriz de P debe ser igual al número total de electrones de valencia en la molécula.

Para obtener la población de solapamiento entre átomos se define a la matriz reducida de población de solapamiento \mathbf{P}^{red}

$$P_{\mu\mu}^{red} = \sum_j^{j \in \mu} P_{jj} \quad (21)$$

$$P_{\mu\nu}^{red} = \sum_j^{j \in \mu} \sum_k^{k \in \nu} P_{jk} \quad (22)$$

Donde con las letras μ y ν se denotan átomos y la notación $\sum_j^{j \in \mu}$ se refiere a una suma sobre el conjunto de los orbitales atómicos $\{\varphi_j\}$ centrados en un átomo μ . Los elementos no diagonales de esta matriz, $P_{\mu\nu}^{red}$ (22) constituyen la Población de Solapamiento (OP) entre dos átomos μ y ν .

La matriz de población de solapamiento reducida puede utilizarse para definir las poblaciones atómicas particionando la densidad electrónica entre cada par de átomos (los elementos no diagonales de \mathbf{P}^{red}). Dentro del análisis poblacional de Mulliken esta partición se realiza asignando la mitad de la densidad compartida a cada átomo. Esta aproximación da la siguiente forma para la población del átomo μ , Q_μ

$$Q_\mu = P_{\mu\mu}^{red} + \frac{1}{2} \sum_{\nu \neq \mu} P_{\mu\nu}^{red} \quad (23)$$

Finalmente la carga neta en el átomo μ , $Carga_\mu$ se define como

$$Carga_\mu = Nval_\mu - Q_\mu \quad (24)$$

donde $Nval_\mu$ es el número de electrones de valencia en el átomo libre μ .

Se puede utilizar una aproximación similar para generar la población del orbital atómico i , dividiendo los términos no diagonales de la matriz de población de solapamiento P equitativamente entre los orbitales atómicos

$$P_{OA_i} = P_{ii} + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} P_{ij} \quad (25)$$

de esto se deduce que

$$Q_\mu = \sum_i^{i \in \mu} P_{OA_i} \quad (26)$$

El análisis poblacional de Mulliken provee una forma sencilla de interpretar la naturaleza de la distribución electrónica en la molécula. Las poblaciones de solapamiento calculadas miden en forma cualitativa la fuerza del enlace entre átomos (u orbitales atómicos). Se debe tener cuidado con este método ya que no es apropiado para comparar poblaciones de solapamiento entre diferentes pares de átomos. Sin embargo sí se puede relacionar la fuerza del enlace con los valores de población de solapamiento para el mismo par de átomos, en distintas configuraciones. Existen otras formas más elaboradas de análisis poblacionales entre ellos la llamada BADER ANALYSIS, que no se han utilizado en esta tesis.

2.2.3 Matriz de Carga

Los orbitales moleculares utilizados (que se obtienen por diagonalización) son normalizados y ortogonales entre sí

$$\langle \Psi_\alpha | \Psi_\beta \rangle = \delta_{\alpha\beta}$$

Los coeficientes de los orbitales atómicos para cada orbital molecular deben por lo tanto satisfacer la condición:

$$\begin{aligned} \langle \Psi_\alpha | \Psi_\alpha \rangle &= \left\langle \sum_{k=1}^n c_{\alpha k} \varphi_k \left| \sum_{l=1}^n c_{\alpha l} \varphi_l \right. \right\rangle \\ &= \sum_{k=1}^n c_{\alpha k} \sum_{l=1}^n c_{\alpha l} S_{kl} = 1 \end{aligned}$$

Se puede utilizar esta condición de normalización para generar la matriz de carga (*CM*) la cual contiene la fracción de contribución de los orbitales atómicos a cada orbital molecular, es decir, $CM_{\alpha k}$ es la fracción de contribución

del orbital atómico k al orbital molecular α . Debido a que la suma de las contribuciones para un determinado orbital molecular debe ser uno,

$$\sum_{k=1}^n CM_{\alpha k} = 1$$

Para obtener los elementos de matriz se comparan las dos últimas ecuaciones y resulta

$$CM_{\alpha k} = c_{\alpha k} \sum_{l=1}^n c_{\alpha l} S_{kl} \quad (27)$$

La matriz de carga es de utilidad para asociar la cantidad relativa de contribución a una función de onda.

Se puede relacionar los elementos de la matriz de carga con las ocupaciones netas de los orbitales atómicos (25), esta conexión entre el análisis poblacional de Mulliken y la matriz de carga se comprueba reemplazando las ecuaciones (19) y (20) en (25)

$$\begin{aligned} P_{O A_j} &= P_{ij} + \frac{1}{2} \sum_{j \neq k} P_{jk} \\ &= \sum_{\alpha=1}^n n_{\alpha} c_{\alpha j}^2 + \left(\sum_{\alpha=1}^n n_{\alpha} c_{\alpha j} \sum_{k \neq j} c_{\alpha k} S_{jk} \right) \\ &= \sum_{\alpha=1}^n n_{\alpha} c_{\alpha j} \sum_{k=1}^n c_{\alpha k} S_{jk} \end{aligned}$$

Finalmente se obtiene que la contribución del orbital molecular α a la ocupación del orbital atómico j es $n_{\alpha} CM_{\alpha j}$

$$P_{O A_j} = \sum_{\alpha=1}^n n_{\alpha} CM_{\alpha j}$$

2.2.4 Densidad de Estados (DOS)

La Densidad de Estados (DOS) da información sobre el número de niveles de un electrón (orbitales moleculares) como función de la energía. La

densidad de estados se define de forma tal que el producto $DOS(E) dE$ denota el número de niveles en el intervalo de energía infinitesimal entre E y $E+dE$. La densidad de estados total para la energía E se expresa como

$$DOS(E) = \sum_{\alpha} \delta(E - \varepsilon_{\alpha})$$

Donde ε_{α} denota la energía del nivel de un electrón. La integral de $DOS(E)$ sobre el intervalo entre E_1 y E_2 da el número de estados de un electrón dentro de ese intervalo. La curva de Densidad de Estados cuenta niveles. La integral de la curva DOS hasta el nivel de Fermi es el número total de orbitales moleculares ocupados. Multiplicado por dos, es el número total de electrones, por lo tanto las curvas DOS muestran la distribución de los electrones en la energía.

En los cálculos computacionales, las funciones δ son aproximadas frecuentemente por funciones gaussianas. Es decir, las curvas DOS se realizan poniendo una función gaussiana en cada punto y luego sumando la contribución de cada gaussiana.

$$DOS(E) = \sum_{\alpha} g(E - \varepsilon_{\alpha}) \quad (28)$$

$$g(E - \varepsilon_{\alpha}) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} e^{-(E - \varepsilon_{\alpha})^2 / 2\sigma^2}$$

El parámetro σ está vinculado con el ancho de las curvas gaussianas: un valor grande para este parámetro genera picos gaussianos angostos.

La densidad de estados total se puede particionar en contribuciones debidas a orbitales o a átomos. Para esto se introduce un factor de peso a

cada nivel electrónico de la curva DOS. Si el factor de peso está determinado por la proyección del orbital atómico φ_i en el orbital molecular Ψ_α

$$PDOS_{O_A_i}(E) = \sum_{\alpha} |\langle \varphi_i | \Psi_{\alpha} \rangle|^2 g(E - \varepsilon_{\alpha}) \quad (29)$$

$$PDOS_{O_A_i}(E) = \sum_{\alpha} \left| \sum_j c_{i\alpha} S_{ij} \right|^2 g(E - \varepsilon_{\alpha}) \quad (30)$$

También se puede proyectar la densidad de estados en los átomos

$$PDOS_{\mu}(E) = \sum_i^{i \in \mu} PDOS_{O_A_i} \quad (31)$$

Se puede definir además una densidad de estados pesada por la población de solapamiento entre dos átomos. Esto se denomina MOOP (*Molecular Orbital Overlap Population*), o para el caso de cristales COOP (*Crystal Orbital Overlap Population*) [7, 18]

$$COOP_{\mu\nu}(E) = 2 \sum_{\alpha} \sum_k^{k \in \mu} \sum_j^{j \in \nu} c_{j\alpha} c_{k\alpha} S_{jk} g(E - \varepsilon_{\alpha}) \quad (32)$$

Las características generales de las curvas COOP muestran que las regiones con valores positivos corresponden a interacciones enlazantes y las negativas a interacciones antienlazantes. Las amplitudes de estas curvas dependen del número de estados en el intervalo de energía, el solapamiento y la magnitud de los coeficientes de los orbitales moleculares. La integral de la curva COOP hasta el nivel de Fermi es el valor total de población de solapamiento (OP), ecuación (22), del enlace especificado.

2.2.5 Extensión de la teoría de EH a sistemas extendidos

En esta sección se describe una implementación del método EH dentro del formalismo “Tight-binding”. Con esta metodología se genera la estructura electrónica de sistemas extendidos espacialmente (sistemas extendidos infinitamente en una, dos o tres dimensiones) [7].

El conjunto de funciones base, son los orbitales $\{\varphi_\mu(\mathbf{k})\}$ que son sumas de Bloch de los orbitales atómicos χ_μ de la celda unidad

$$\varphi_\mu(\mathbf{k}) = N^{-1/2} \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \chi_\mu(\mathbf{r} - \mathbf{R})$$

La suma en \mathbf{R} es una sumatoria sobre las N celdas unidad del cristal; la función $\chi_\mu(\mathbf{r} - \mathbf{R})$ es el orbital atómico μ de la celda unidad en un sitio de la red especificado por \mathbf{R} . El factor $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}$ especifica el cambio de fase en los orbitales $\{\varphi_\mu(\mathbf{k})\}$ al moverse desde una celda unidad de referencia (en el origen) hacia una celda unidad en el sitio especificado por \mathbf{R} . El problema completo puede ser dividido en problemas separados para cada vector de onda \mathbf{k} , siendo la dimensión de cada problema el número de orbitales atómicos por celda unidad. Debido a la periodicidad en $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}$ (respecto de \mathbf{k}) el problema se puede restringir a la primer zona de Brillouin en el espacio \mathbf{k} .

2.2.5.1 Construcción del Hamiltoniano y de la Matriz de Solapamiento

Consideremos ahora la ecuación de Schrödinger para un electrón

$$\mathbf{H} \Psi_\alpha(\mathbf{k}) = \varepsilon_\alpha(\mathbf{k}) \Psi_\alpha(\mathbf{k}) \quad (33)$$

donde los orbitales cristalinos $\{\Psi_\alpha(\mathbf{k})\}$ están expandidos en términos de las funciones base de Bloch (32)

$$\Psi_{\alpha}(\mathbf{k}) = \sum_{\beta} c_{\beta\alpha}(\mathbf{k})\varphi_{\beta}(\mathbf{k}) \quad (34)$$

Sustituyendo (34) en la ecuación de Schrödinger (33) y multiplicando por la izquierda a ambos lados por $\varphi_{\gamma}^*(\mathbf{k})$ e integrando en $d\mathbf{r}$, resulta

$$\sum_{\beta} c_{\beta\alpha}(\mathbf{k}) \int \varphi_{\gamma}^*(\mathbf{k}) \mathbf{H} \varphi_{\beta}(\mathbf{k}) d\mathbf{r} = \varepsilon_{\alpha}(\mathbf{k}) \sum_{\beta} c_{\beta\alpha}(\mathbf{k}) \int \varphi_{\gamma}^*(\mathbf{k}) \varphi_{\beta}(\mathbf{k}) d\mathbf{r} \quad (35)$$

Definiendo:

$$H_{\gamma\beta}(\mathbf{k}) = \langle \varphi_{\gamma}(\mathbf{k}) | \mathbf{H} | \varphi_{\beta}(\mathbf{k}) \rangle \quad (36)$$

$$S_{\gamma\beta}(\mathbf{k}) = \langle \varphi_{\gamma}(\mathbf{k}) | \varphi_{\beta}(\mathbf{k}) \rangle \quad (37)$$

Luego de aplicar el principio variacional, la ecuación (35) se simplifica a

$$\sum_{\beta} c_{\beta\alpha}(\mathbf{k}) H_{\gamma\beta}(\mathbf{k}) = \varepsilon_{\alpha}(\mathbf{k}) \sum_{\beta} c_{\beta\alpha}(\mathbf{k}) S_{\gamma\beta}(\mathbf{k}) \quad (38)$$

o la siguiente ecuación a autovalores

$$\mathbf{H}(\mathbf{k})\mathbf{c}_{\alpha}(\mathbf{k}) = \varepsilon_{\alpha}(\mathbf{k})\mathbf{S}(\mathbf{k})\mathbf{c}_{\alpha}(\mathbf{k}) \quad (39)$$

Los elementos de matriz (37) pueden simplificarse de la siguiente manera:

$$S_{\gamma\beta}(\mathbf{k}) = \int \sum_{\mathbf{R}} \sum_{\mathbf{R}'} e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{R}-\mathbf{R}')} \chi_{\gamma}^*(\mathbf{r}-\mathbf{R}') \chi_{\beta}(\mathbf{r}-\mathbf{R}) d\mathbf{r}$$

reescribiendo $\mathbf{R}'' = \mathbf{R} - \mathbf{R}'$ y cambiando variables $\mathbf{R}'' \Rightarrow \mathbf{R}, \mathbf{r} \Rightarrow \mathbf{r} + \mathbf{R}'$ resulta

$$S_{\gamma\beta}(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \int \chi_{\gamma}^*(\mathbf{r}) \chi_{\beta}(\mathbf{r}-\mathbf{R}) d\mathbf{r} \quad \text{y} \quad (40)$$

análogamente

$$H_{\gamma\beta}(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \int \chi_{\gamma}^*(\mathbf{r}) \mathbf{H} \chi_{\beta}(\mathbf{r} - \mathbf{R}) d\mathbf{r} \quad (41)$$

Por lo tanto las matrices \mathbf{S} y \mathbf{H} expresadas como funciones del vector de onda \mathbf{k} pueden ser escritas en términos de las mismas matrices como función del vector real \mathbf{R} .

$$\mathbf{S}(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \mathbf{S}(\mathbf{R}) \quad (42)$$

$$\mathbf{H}(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \mathbf{H}(\mathbf{R}) \quad (43)$$

Donde los elementos de las matrices en términos de \mathbf{R} están dados por las integrales en (40) y (41). La suma sobre \mathbf{R} se toma a lo largo de los vectores de la red hasta que $\mathbf{S}(\mathbf{R})$ se aproxime a cero. Debido a que $\mathbf{S}(\mathbf{k})$ se construye utilizando sumas sobre las celdas unitarias, es posible que algunos elementos de $\mathbf{S}(\mathbf{k})$ sean mayores que uno. También es posible que existan elementos no nulos de $\mathbf{S}(\mathbf{k})$ entre orbitales atómicos centrados en el mismo átomo. Esto se debe al solapamiento entre un átomo en su celda unidad ($\mathbf{R} = 0$) y el mismo átomo en celdas vecinas.

En general se puede decir que $\mathbf{S}(\mathbf{k})$ es hermitica

$$S_{ij}(\mathbf{k}) = S_{ji}^*(\mathbf{k})$$

Una vez que se evalúa $\mathbf{S}(\mathbf{k})$, se construye $\mathbf{H}(\mathbf{k})$ utilizando la ecuación (13)

$$H_{ij}(\mathbf{k}) = K \frac{(H_{ii} + H_{jj})}{2} S_{ij}(\mathbf{k}) \quad (44)$$

Esta expresión también es posible para i igual a j . Esto es debido a que los orbitales atómicos de una celda unidad pueden intercalar con los mismos

orbitales pero centrados en otras celdas. Los elementos H_{ij} en la ecuación (44) siguen siendo los valores de los potenciales de ionización ($VSIP$). Debido a que $\mathbf{S}(\mathbf{k})$ es hermítica, también lo es $\mathbf{H}(\mathbf{k})$. Una vez que se tiene $\mathbf{S}(\mathbf{k})$ y $\mathbf{H}(\mathbf{k})$ se puede resolver el problema de autovalores de la ecuación (39) para obtener las energías de los orbitales cristalinos y sus composiciones. Debido a que $\mathbf{S}(\mathbf{k})$ y $\mathbf{H}(\mathbf{k})$ ambos son hermiticos, esta garantizado que, mientras que los coeficientes de los orbitales cristalinos son en general números complejos, sus energías son reales. Nuevamente, una vez obtenidos los coeficientes de matriz y los niveles de energía, podemos calcular las propiedades de interés.

2.2.5.2 Puntos \mathbf{k}

Para obtener una descripción adecuada de la estructura electrónica de un sistema extendido, es necesario generar y diagonalizar $\mathbf{S}(\mathbf{k})$ y $\mathbf{H}(\mathbf{k})$ para un número de valores de vectores \mathbf{k} . Estos valores de \mathbf{k} (generalmente denominados puntos \mathbf{k}) están elegidos dentro de la primera zona de Brillouin de la red (BZ). La primera zona de Brillouin se define como la celda de Wigner-Seitz de la red recíproca [19]. En general los conjuntos de puntos \mathbf{k} para sistemas extendidos se eligen teniendo en cuenta la simetría de la red y la base, para reducir el número de puntos requerido para tener un buen muestreo. Solo se considera la zona de Brillouin irreducible (IZB, la menor región a partir de la cual se puede generar toda la BZ a partir de operaciones de simetría) de la primera zona de Brillouin. La forma que utilizaremos para obtener conjuntos de puntos \mathbf{k} es mediante el método propuesto por Ramirez y Böhm [20,21].

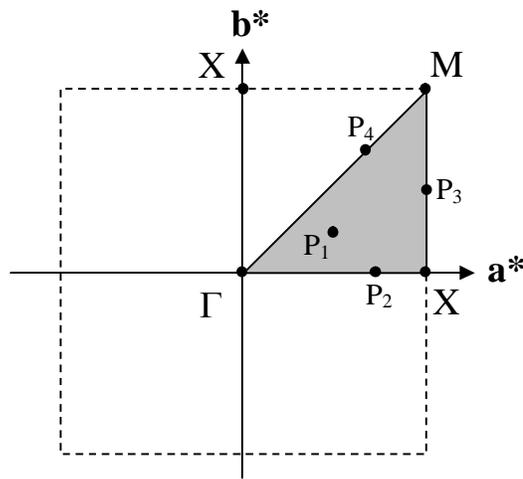


Figura 2.1. Esquema de la primer BZ de una red cuadrada y la IBZ (zona rallada). \mathbf{a}^* y \mathbf{b}^* son los vectores de translación en el espacio recíproco. Están indicados los puntos de alta simetría $\Gamma = (0,0)$, $X = (\frac{1}{2}, 0)$, $M = (\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ y los puntos genéricos P_{1-4} .

La Figura 2.1 muestra la primer BZ, la IBZ, puntos de alta simetría dentro de la BZ y algunos puntos en la IBZ de una red cuadrada. La simetría de la red cuadrada nos permite usar $1/8$ de la BZ en la IBZ [201]. El uso de la IBZ requiere introducir el concepto de peso de los puntos $\mathbf{k} \{\omega\}$. El peso de un determinado punto \mathbf{k} dentro de la IBZ puede ser determinado contando el número de veces que un punto aparece en la primera BZ. P_1 , un punto en general, aparece en una ubicación arbitraria dentro de la IBZ. Debido a que la IBZ es $1/8$ de la BZ, este punto aparece ocho veces en la zona, por lo tanto $\omega_1 = 8$. P_2 , en la línea que va de Γ a X y P_4 en la línea Γ a M , aparecen cuatro veces, por lo tanto $\omega_2 = \omega_4 = 4$. P_3 en la línea X a M está en el borde de la zona, aunque aparece ocho veces cada una cuenta como un medio (la mitad del

punto está en la primera BZ), por lo tanto $\omega_3 = 4$. Podemos asignar peso a los puntos especiales: $\omega_\Gamma = 1$, $\omega_X = 2$ y $\omega_M = 1$.

Una de las consecuencias de usar en los cálculos la IBZ de la primer BZ es que átomos y orbitales equivalentes en simetría pueden ser tratados diferentes. Por ejemplo, en la Figura 1 se puede ver que para la red cuadrada las direcciones x^* e y^* no son equivalentes. Esto hace que las direcciones x e y del cristal sean tratadas diferente. Como resultado las propiedades deben ser promediadas para átomos u orbitales equivalentes (en simetría).

Dado un conjunto de átomos en la celda unidad, una red y un conjunto de puntos \mathbf{k} , los cálculos se realizan de la siguiente manera:

- 1- Se generan los N_{orb} orbitales cristalinos y sus energías para cada uno de los N_k puntos \mathbf{k} , por diagonalización de $\mathbf{H}(\mathbf{k})$ y $\mathbf{S}(\mathbf{k})$.
- 2- Se ordenan los N orbitales cristalinos ($N = N_{\text{orb}} N_k$) en orden creciente con la energía.
- 3- Se determinan los números de ocupación $\{n_j\}$ llenando los $\frac{1}{2} N_{\text{el}} N_k$ niveles con electrones.
- 4- Se calculan las cantidades promediadas: DOS, COOP, cargas, etc.

2.2.6 Cálculo del nivel de Fermi, Matriz de Carga, Densidades de Estados y COOP

El nivel de Fermi (E_F) se calcula como la energía del orbital cristalino ocupado de mayor energía (aunque la definición de E_F típicamente usada en la Física del Estado Sólido coincide con esta para el caso de un conductor, no coincide para el caso de semiconductores y aislantes ya que ubica a E_F en una

energía intermedia del *gap* entre las bandas de valencia (ocupada) y de conducción (desocupada). La Densidad de Estados total (DOS) se genera a partir de las energías de cada orbital cristalino y el peso de cada punto \mathbf{k} que generó al orbital cristalino. La expresión para la matriz de carga para un sistema extendido es similar a la correspondiente a moléculas. Se deberán realizar pequeños cambios debido a que los coeficientes y matriz de solapamiento son complejos. Comenzamos con la condición de normalización para los orbitales cristalinos.

$$1 = \langle \Psi_\alpha | \Psi_\alpha \rangle = \left(\sum_{k=1}^{N_{orb}} c_{\alpha k}^* \langle \varphi_k | \right) \left(\sum_{l=1}^{N_{orb}} c_{\alpha l} | \varphi_l \rangle \right)$$

$$1 = \sum_{k=1}^{N_{orb}} c_{\alpha k}^* \sum_{l=1}^{N_{orb}} c_{\alpha l} \langle \varphi_k | \varphi_l \rangle$$

$$1 = \sum_{k=1}^{N_{orb}} c_{\alpha k}^* \sum_{l=1}^{N_{orb}} c_{\alpha l} S_{kl}(\mathbf{k})$$

Se debe utilizar la matriz $\mathbf{S}(\mathbf{k})$ debido a que se debe considerar el solapamiento entre las celdas unidad vecinas. De la última ecuación resulta

$$CM_{\alpha k} = c_{\alpha k}^* \sum_{l=1}^{N_{orb}} C_{\alpha l} S_{kl}(\mathbf{k}) \quad (45)$$

Las densidades de estados proyectadas en los orbitales atómicos y átomos se calculan como se indicó en (29) y (31) respectivamente.

La expresión para la curva COOP entre el orbital atómico i de la celda unidad en el origen y el orbital atómico j de cada unidad ubicada en \mathbf{R} es

$$COOP_{ij}(E) = \sum_{\alpha} \left(e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} c_{\alpha i}^* c_{\alpha j} S_{ij} + e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} c_{\alpha j}^* c_{\alpha i} S_{ji} \right) g(E - \varepsilon_{\alpha})$$

Teniendo en cuenta que \mathbf{S} es hermítico, promediando los valores de COOP en \mathbf{k} y $-\mathbf{k}$ (ya que tanto las funciones de onda como las energías en \mathbf{k} y $-\mathbf{k}$ son equivalentes) y utilizando la matriz de solapamiento en el espacio real $\mathbf{S}(\mathbf{R})$ (\mathbf{R} es el vector de translación separa las celdas donde están centrados los orbitales atómicos i y j , debe notarse que $\mathbf{S}(\mathbf{k})$ no corresponde al solapamiento entre dos orbitales atómicos específicos, sino a una suma de Bloch de elementos de matriz de solapamiento entre orbitales atómicos de distintas celdas), se obtiene la siguiente cantidad real

$$COOP_{ij}(E) = \sum_{\alpha} 2 \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}) \operatorname{Re}(c_{ai}^* c_{aj} S_{ij}) g(E - \varepsilon_{\alpha})$$

Para considerar el COOP entre átomos resulta

$$COOP_{\mu\nu}(E) = \sum_{\alpha} \sum_i^{i \in \mu} \sum_j^{j \in \nu} 2 \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}) \operatorname{Re}(c_{ai}^* c_{aj} S_{ij}) g(E - \varepsilon_{\alpha}) \quad (46)$$

Notar que para el caso molecular, la expresión (46) se reduce a la expresión (42).

2.2.7 Programas de cálculo y parámetros utilizados en los sistemas estudiados

Los cálculos energéticos ASED se llevaron a cabo utilizando el programa ICONCL cedido gentilmente por el grupo del Prof. Gion Calzaferri del Institute for Inorganic and Physical Chemistry, University of Bern, Suiza [22]. Los cálculos de densidades de estados totales, proyectados y COOP, y los cálculos extendidos fueron realizados utilizando el programa BIND del paquete YAeHMOP [23].

Átomo	Orbital	<i>VSIP</i> (eV)	Exponente de Slater (au ⁻¹)	Coefficiente lineal	Electronegatividad (Pauling)
H	1s	13.60	1.00		2.1
Fe	3d	9.00	5.35	0.5366	1.8
			1.80	0.6678	
	4s	7.87	1.70		
	4p	4.10	1.40		
Ni	3d	-12.00	5.75	0.5683	1.8
			2.00	0.6292	
	4s	-9.635	1.80		
	4p	-5.990	1.50		
Cr	3d	-7.900	4.95	0.4876	1.6
			1.60	0.7205	
	2s	-7.30	1.70		
	2p	-3.600	1.70		
C	2s	-16.59	1.55		2.5
	2p	-11.26	1.45		
O	2s	-32.30	2.27		3.5
	2p	-14.80	2.27		

Tabla 2.1: Parámetros para los cálculos ASED-MO para el sistema H-C-Fe- Ni. Se indica para cada orbital atómico los valores de potenciales de ionización (*VSIP*), los exponentes de Slater (ξ) con los correspondientes coeficientes lineales C_1 y C_2 para las expansiones dobles y las electronegatividades.

parámetros	H-Fe-Ni
k	2.25
$\delta(\text{Å})$	0.13

Tabla 2.2. Parámetros que incluye la expresión de K en la formula de Wolfsberg-Helmholz.

Para los sistemas analizados los parámetros atómicos utilizados se indican en las Tablas 2.1 y 2.2. Los valores de los parámetros que incluye la expresión de K (14) en la formula de Wolfsberg-Helmholz (13) se indican en Tabla 2

2.2.8 Código SIESTA

El código SIESTA denominado así por sus siglas en inglés (*Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms*), es un programa para la simulación electrónica de sistemas moleculares y materiales, estudiando sus propiedades a nivel atómico [24]. El programa realiza una resolución de las ecuaciones de Mecánica Cuántica que gobiernan el comportamiento de los electrones, para determinar cómo es el movimiento de los átomos y simular los procesos físicos y químicos que ocurren a escala atómica. Con este programa se calcula la energía y la densidad electrónica en configuraciones nucleares fijas dentro de una celda unidad mediante la teoría del funcional de la densidad (DFT) cuya característica principal es el uso de los

orbitales atómicos numéricos. Variando las posiciones de los átomos y mediante las técnicas de minimización analíticas y numéricas se llega a obtener una configuración de átomos y/o moléculas en la celda unidad de mínima energía. Así, SIESTA desarrolla cálculos de estructura electrónica y simulaciones de dinámica molecular *ab-initio* para moléculas y sólidos. El programa puede describirse citando sus principales características:

- a) Realiza los cálculos mediante la teoría del funcional de la densidad (DFT), usando la aproximación de la densidad local (LDA) o la aproximación del gradiente generalizado (GGA).
- b) Utiliza la aproximación de los pseudopotenciales.
- c) Emplea una combinación lineal de orbitales atómicos.
- d) Los cálculos realizados en SIESTA pueden ser paralelizados, esto significa que el mismo cálculo puede ser lanzado en varias computadoras a la vez, haciendo que el tiempo de cálculo sea menor.

Con el código SIESTA se pueden realizar los siguientes cálculos de un sistema determinado: a) Energías parciales y totales b) Fuerzas atómicas, c) Tensor de tensiones, d) Momento dipolar eléctrico, e) Cargas de Mulliken, f) Densidad electrónica, g) Bandas electrónicas, h) Frecuencias infrarrojo, i) Geometría de relajación en celda fija o variable y J) Transporte electrónico.

2.3 Métodos Experimentales

Introducción

El análisis estructural de los materiales y aleaciones por la vía microscópica es una de las herramientas principales que posee el investigador metalurgista, teniendo en cuenta la muy conocida relación estructura – propiedades [25-27]. A pesar de las nuevas técnicas e instrumental basadas en microscopía electrónica de barrido y transmisión, el análisis por microscopía óptica (MO) no ha sido para nada desplazado, usado en forma conjunta con la difracción de Rayos X [28]. Con la MO se puede obtener un panorama bastante completo del estado estructural del metal o aleación en estudio. La importancia de la observación micrográfica está dada por la influencia que ejercen los componentes químicos de una aleación que pueden encontrarse en forma de una solución sólida homogénea, en forma de un compuesto intermetálico de composición química definida, dispersa en el seno de una solución sólida, en forma de una mezcla eutéctica, etc. Estos componentes reciben el nombre de constituyentes metalográficos y de sus proporciones, formas y estados dependen las propiedades físicas de una aleación. Por lo tanto, el desarrollo de la técnica que nos permite observar dichos constituyentes deberá ser objeto de un trabajo conciente y criterioso. El primer paso dentro de esta técnica metalográfica es la definición de la zona micrográfica a estudiar y debiendo ser representativa del fenómeno a observar, teniendo en cuenta la forma, función y origen del material. La obtención de una superficie perfectamente plana y pulido especular, nos permitirá llegar a

conclusiones exactas y ello dependerá exclusivamente de la prolijidad y esmero con que se realice esa tarea, siguiendo las técnicas usuales [29].

La elección de los reactivos de ataque y de los aumentos a los que se observan los distintos constituyentes, están dentro de las variables que juegan en un análisis metalográfico, como son la calidad de lo que se quiere observar y la dimensión apropiada de su magnificación para interpretar el problema que se desea estudiar. En resumen el objetivo de la preparación de una muestra metalografía es la revelación de la estructura verdadera, llamando “estructura verdadera” a la cual no posea deformaciones, rayas, arranques de material, elementos extraños, aplastamientos, relieves, bordes redondeados y daños térmicos. Esto se logra mediante la realización de un método sistemático de preparación [30,31].

2.3.1 Preparación de las muestras

Las muestras se prepararon para la determinación de la composición química (CQ), el análisis por microscopía óptica (MO), en la microscopía electrónica de barrido (SEM) y en el microanálisis por dispersión de energías de Rayos-X (EDAX). Las muestras fueron extraídas de la Central LPB y de PBB mediante cortes del material como se observa en la Fotografía 2.1.



Fotografía 2.1. Material para muestras

Para determinar la composición química se utilizaron muestras del material en estudio de 10x10x10mm, el cual no ha sido sometido a un ataque químico por reactivo.(Ver Fotografía 2.2).



Fotografía 2.2. Muestra de material utilizado para determinar composición química.

Para la observación óptica de las microestructuras, se prepararon las muestras de 10x10x10mm, obtenidas por el corte húmedo con disco abrasivo de óxido de aluminio Al_2O_3 . El procedimiento empleado es el descrito por la norma ASTM E3, de la siguiente manera [32]:

1) Se realizó el montaje en frío de las muestra a analizar en su porta muestras utilizando un soporte de resina acrílica y polipropileno, (Ver Fotografía 2.3).



Fotografía 2.3. Muestra montada en base polimérica.

2) A continuación se realizó la preparación mecánica de las muestras mediante el esmerilado basto para mecanizar la muestra con el objetivo de obtener dos superficies planas paralelas, una de ellas es la superficie de apoyo y la otra es la superficie a estudiar, luego se pasó al esmerilado grueso mediante disco rotativo (a 500 RPM) de papel de lija al agua con granulometría creciente, partiendo de 80 hasta el tamaño 320. Se utilizó agua bidestilada con el objeto de refrigerar la muestra y barrer la superficie de las partículas del metal. Una vez lograda cada etapa de granulometría, se gira la muestra 90°. Luego, se esta en condiciones de pasar al otro papel. Finalmente se realizó el esmerilado fino, con papeles de lija (al agua) de de tamaños 400 a 1200. Como siempre cada vez que se cambia de granulometría de la lija se debe realizar la rotación de 90° de la misma. Se verificó mediante la observación en microscopio óptico la homogeneidad del rayado superficial durante la preparación de la muestra.

3) Luego del esmerilado fino con disco a 350 RPM de lija de 1200 se pasó al pulido mecánico de las muestras mediante disco de fieltro a 250 RPM y suspensión coloidal en agua de Al_2O_3 (alúmina).

4) Se realizó el pulido fino de cada muestra con disco de paño a 250 RPM, pasta diamantada de granulometría decreciente desde 3 μm hasta 0.25 μm y lubricante (etilenglicol) en aerosol.

5) Posteriormente a la etapa de pulido fino con pasta de diamante se realizó el ataque químico de cada muestra, sumergiéndolas en el reactivo Nital

(metanol y ácido nítrico) al 2%. El Nital ataca con una velocidad diferente a cada orientación cristalina, entonces hay diferentes profundidades de ataque, que son observadas fácilmente con el microscopio óptico. El ataque con Nital produce el oscurecimiento de la perlita, da contraste entre las distintas colonias de perlita, revela las fronteras de la perlita y diferencia la martensita de la ferrita [31].

2.3.2 Determinación de la composición

La composición química (CQ) de las muestras se determinó utilizando un equipo de emisión óptica marca SPECTROMAX, mod. X, (Ver Fotografía 2.4).



Fotografía 2.4. Espectrómetro de emisión ESPECTROMAX modelo X.

Esta técnica se basa en la emisión de fotones, dentro del rango visible del espectro electromagnético, por parte de los diferentes elementos que componen la muestra al ser excitada por medio de una chispa. Debido a que cada elemento emite en una determinada longitud de onda cuando es excitado, ese fenómeno permite calcular su concentración mediante la aplicación de monocromadores y detectores. Para evitar la contaminación con

elementos presentes en el medio ambiente, se utiliza el gas argón como elemento inertizante. El equipo utilizado posee patrones de contraste calibrados y su sistema óptico puede medir longitudes de onda desde 160 a 670 nm (Ver Fotografía 2.4).

Para la determinación de la composición química de la muestra, este equipo utiliza el programa Spectro Spark Analyzer, el cual mediante el contraste de los valores medidos de los espectros emitidos por la muestra y los valores presentes en las bases de datos caracterizan la muestra rápidamente.

2.3.3 Microscopía óptica

La imagen observada se produce por la reflexión de los haces luminosos sobre la probeta metalográfica, por lo que las operaciones para la preparación metalográfica de la misma tienen por objeto revelar, en una superficie metálica plana, sus constituyentes estructurales para poder ser observadas en el microscopio. El microscopio óptico metalográfico básicamente está constituido por un dispositivo de iluminación, un vidrio plano o prisma de reflexión, el ocular y el objetivo. El aumento de la imagen observada está dado por el producto de los aumentos del objetivo y los del ocular. La máxima ampliación que puede conseguirse es de 1500 aumentos, pero con el empleo de lentes bañadas en aceite puede llevarse este límite, hasta 2000 aumentos. Esta es la mayor magnificación que se puede conseguir con microscopía óptica, debido al tamaño de la longitud de onda de la luz visible (aprox. 4000 Å).

En la Fotografía 2.5 puede observarse un microscopio óptico y en la Fig. 2.2 su principio de funcionamiento [33].



Fotografía 2.5. Microscopio óptico Marca Zeiss de 1000X.

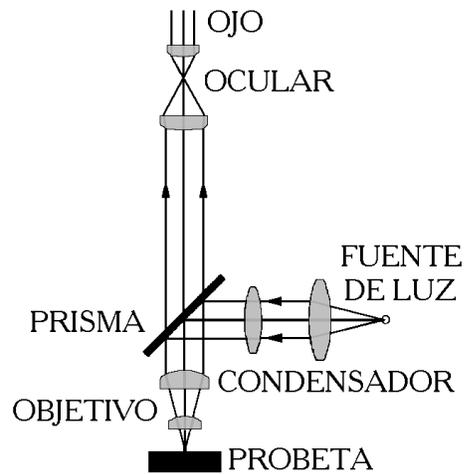


Figura 2.2. Principio de funcionamiento del microscopio óptico.

2.3.4 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

El microscopio electrónico de barrido SEM permite la observación de materiales en escalas que van desde los nanómetros (nm) a los micrómetros (μm) [34,35]. Además pueden obtenerse imágenes tridimensionales de la superficie de un gran número de materiales. La mayor aplicación es para la obtención de imágenes de la forma de superficies que están en el rango de los 10 a 10.000 nm. Para la obtención de la imagen SEM, la muestra es puesta bajo la irradiación de un haz de electrones muy estrecho. Las imágenes se obtienen realizando un barrido, punto a punto, de la superficie de la muestra. El efecto del haz de electrones sobre la superficie de la muestra genera interacciones ,dando origen a los electrones secundarios, electrones retro-dispersados, rayos X y fotones de distintas energías. De estas interacciones que ocurren, las más utilizadas son los electrones secundarios y los electrones retro-dispersados, ya que ellos aparecen por diferencias de la topografía superficial. Para los electrones secundarios se observa que su interacción está acotada a un pequeño volumen muy cercano al punto de impacto del haz incidente. El aspecto de la imagen en tercera dimensión es causada por la penetración del haz y las sombras generadas debido al contraste entre los electrones retro-dispersados y los secundarios [36,37]. En condiciones especiales de la muestra, puede alcanzarse con el SEM una magnificación máxima de 180000X. Mediante la microscopía electrónica de barrido SEM se pueden observar tanto superficies pulidas como superficies atacadas o rugosas. Esta, técnica es una herramienta ampliamente utilizada en investigación y desarrollo de nuevos materiales y aleaciones. También se

emplea SEM como herramienta en el análisis de falla de elementos mecánicos y/o equipos de proceso. Finalmente también es empleado en control de calidad y fundamentalmente en fractografía. En los materiales metálicos se pueden observar bordes de grano, inclusiones, precipitaciones de fases, micro fisuras y deformación mecánica. La manera en que se logra una imagen SEM se puede observar en el esquema de Fig.2.3. En este trabajo la observación de la microestructura y todos los detalles de material en estudio fueron obtenidos mediante el uso del un microscopio electrónico de barrido *SEM* marca Jeol JSM-35CF (Ver Fotografía 2.6) con el que se pudo observar en detalle.

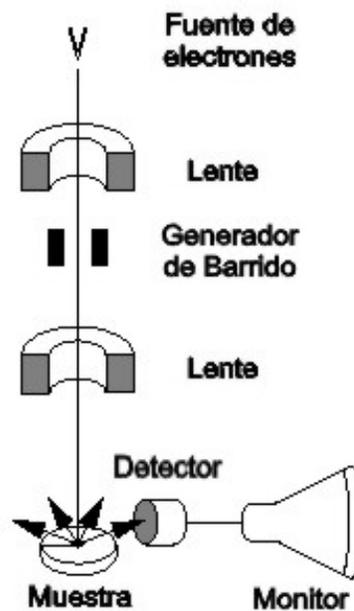


Figura 2.3. Principio de funcionamiento del microscopio electrónico de barrido *SEM*.



Fotografía 2.6. Microscopio electrónico de barrido Jeol JSM-35CF.

2.3.5 Micro-análisis por dispersión de energías de Rayos-X (EDAX).

Cuando un electrón con una determinada energía impacta contra una muestra, pueden ocurrir varios sucesos, cada uno de los cuales va a generar una determinada respuesta específica. Es posible que el electrón incidente se relacione con alguno de los electrones locales de los orbitales internos y logre expulsarlos del átomo. Este electrón expulsado se denomina *electrón secundario* (el incidente es primario), y es fundamental en microscopía electrónica de barrido SEM. El electrón primario continúa moviéndose, con menos energía y con una trayectoria desviada de la original, debido a este impacto. El estudio de estos electrones debilitados es la base de la técnica de análisis *EELS* (Electron Energy Loss Spectrometry) o espectrometría por pérdida de energía electrónica.

El impacto ocasiona que el electrón secundario deja una vacante en el átomo, es decir lo ha ionizado), seguidamente otro de los electrones locales de

un orbital mas externo ocupa el sitio del expulsado, mas próximo al núcleo. Este proceso deja al átomo con un exceso de energía, la cual puede solucionarse de dos formas distintas, o bien para volver al equilibrio, el átomo expulsa un electrón de la capa externa, fenómeno conocido como *electrón Auger*, los cuales son utilizados en la técnica AES (Auger Electron Spectrometry) o espectrometría por electrones Auger. La otra manera de regresar al equilibrio resulta en que el átomo emite un fotón de rayos X. Esta, finalmente, es la base de la espectrometría por dispersión de energías de rayos X (EDAX) que también es conocida por sus siglas: XEDS (X-Ray Energy Dispersive Spectrometry). La radiación producida por este salto de electrones entre orbitales tiene una utilidad muy importante ya que la energía de los fotones emitidos, esta directamente relacionada con el peso atómico del elemento emisor, puesto porque la diferencia de energía entre orbitales aumenta, a medida que crece el peso atómico, debido principalmente al aumento del número de protones en el núcleo. De este modo puede asociarse cada valor de energía emitida con un elemento de la tabla periódica, de esta manera midiendo con un detector apropiado los fotones expulsados por de la muestra podemos conocer por la energía de cada fotón, cual es el elemento que lo esta produciendo (análisis cualitativo), y además por el número de fotones emitido de cada tipo de energía, cual es la cantidad relativa de cada elemento (análisis cuantitativo).

En el microscopio electrónico de barrido (SEM) se utilizan muestras relativamente “gruesas” en comparación con el microscopio electrónico de transmisión (TEM), por lo que normalmente el haz de electrones va a transformar toda su energía en el interior de la muestra en un volumen de

interacción que, depende del tamaño y aceleración del haz electrónico y de la composición de la muestra. Cuando se emplea en el SEM un haz electrónico de bajo kilovoltaje (KV), este no es capaz de excitar las líneas K de los elementos que tengan un número atómico grande, teniendo que recurrir a las líneas L y M. Esta propiedad del SEM lo hace ventajoso en el análisis cuantitativo ya que los modelos experimentales de cálculo para las líneas L y M no son tan precisos como los de las líneas K [40]. Por otra parte, al ser menos agresivo con la muestra, permite analizar materiales sensibles que serían rápidamente degradados en el TEM. La ventaja que tiene el SEM para el microanálisis EDAX es que se pueden analizar muestras con muy poca preparación (para análisis cualitativo), y si es lo suficientemente pequeña como para entrar en la cámara de vacío, se puede realizar el análisis sin necesidad de alterar su estado físico.

Para este trabajo se empleó un sistema de microanálisis EDAX en un sistema de SEM con un equipo Jeol JSM-35CF.

Referencias

- [1] R. Hoffmann, W. N. Lipscom, *J. Chem. Phys.* 36, 2176 (1962).
- [2] R. Hoffmann, W. N. Lipscom, *J. Chem. Phys.* 36, 3489 (1962).
- [3] R. Hoffmann, W. N. Lipscom, *J. Chem. Phys.* 37, 2872 (1963).
- [4] R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.* 39, 1397 (1963).
- [5] R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.* 40, 2745 (1964).
- [6] R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.* 40, 2474,(1964).
- [7] R. Hoffmann, *Solids and Surfaces: A Chemist's View of Bonding in Extended Structures*, VCH, New York, (1988).
- [8] I. Levine, *Química Cuántica*, Ed. AC Madrid (1977).
- [9] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, F. Laloë, *Quantum Mechanics*, John Wiley, NY ,(1977).
- [10] W. Lotz; *J. Opt. Soc. Amer.* 60, 206, (1970)
- [11] A. Vela and J. L. Gazquez, *J. Phys. Chem.* 92, 5688, (1988).
- [12] M. Wolfsberg, L. Helmholz, *J. Chem. Phys.* 20, 837 (1952).
- [13] A. B. Anderson, *J. Chem. Phys.* 62, 1187, (1975).
- [14] F. Savary, J. Weber, G. Calzaferri, *J. Phys. Chem.* 97, 3722,(1993).
- [15] J. C. Slater, *Phys. Rev.* 36, 57 (1930).
- [16] A. B. Anderson, R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.* 60, 4271,(1974).
- [17] R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.* 23, 1841 (1955).
- [18] A. de Koster, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* 87, 263, (1989).
- [19] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin, *Solid State Physics*, Saunders College Publishing, NY, (1976).
- [20] R. Ramirez, M. C. Böhm, *Int. J. Quant. Chem.* 30, 391, (1986).

- [21] R. Ramirez, M. C. Böhm, *Int. J. Quant. Chem.* 34, 571 (1988)
- [22] G. Calzaferri, L. Fross & I. Kamber, *J. Phys. Chem.* 93, 5366,(1989)
- [23] G. Landrum, Yet Another Extended Hückel Molecular Orbital Package (YAeHMOP), Cornell University, 1997. YAeHMOP is freely available on the World Wide Web at: <http://yaehmop.sourceforge.net>
- [24] E. Artacho, E. Anglada, O. Dieguez, J.D. Gale, A. García, J. Junquera, R.M. Martin, P. Ordejón, J.M. Pruneda, D. Sánchez-Portal, J.M. Soler, "The SIESTA method; developments and applicability"; *J.Phys: Conden. Matter*, Vol. 20, 64208, (2008).
- [25] W.Callister, *Materials Science and Engineering. An Introduction.* 3^o Edition, (2005).
- [26] J.Schaffer, A.Saxena, A.Antolovich, T.Sander & S.Warner, *The science and Design of Engineering Materials.* First Edition,(1999).
- [27] Metals Handbook, *Metallography and Microstructures*, Vol 9, ASM, (1985).
- [28] M.Louthan, *Optical Metallography*, Departament of Materials, Univ. of Virginia Polytechnics Institute. (1985).
- [29] L. Ortiz Berrocal, *Resistencia de Materiales*, Mc. Graw Hill,(1999).
- [30] J. Mc Call & M. Mueller, *Metallographic Specimen Preparation*, Plenum Press, (1974).
- [31] G.Petzow, *Metallographic Etching.* Amer. Society for Metals ASM, (1978).
- [32] ASTM Standards, Annual Book, *Metallography Nondestructive*

- Testing*, Vol 03.03, Philadelphia (1984).
- [33] B.Beeston, *Electron Diffraction and optical diffraction techniques*, North Holland Publishing Co, (1972).
- [34] L.E.Murr, *Electron and Ion Microscopy and Microanalysis: Principles and Applications* (Marcel Dekker,INC., (1991).
- [35] L. Reimer & H. Kohl, *Transmission Electron Microscopy*.Springer Science+Business Media, (2008).
- [36] J.C.Russ, *Uses of the Electron Microscope in the Materials Science*. ASTM, STP 480, p 214-248, Philadelphia, (1970).
- [37] J.W.Harle , *The Use of the Scanning Electron Microscope*, Pergamon Press, (1972).
- [38] A.J.Garratt Reed & D.C.Bell, *Energy-Dispersive X-Ray Analysis in the Electron Microscope* (BIOS Scientific Publishers Limited,(2003).
- [39] S. J. B. Reed, *Electron Microprobe Analysis and Scanning Electron Microscopy in Geology* (Cambridge University Press, (2005).
- [40] R.L.Lee & J.F. Kelly, *Quantitative Metallography by Computer Controlled Scanning Electron Microscopy*, Pract. Metallogr., Vol 21, 27, (1984).

CAPITULO III

CARBURIZACION DEL ACERO 1.25Cr-1Mo-0.25V: ESTUDIO DE LA MICROESTRUCTURA *

* Trabajo publicado en Mat. Sci. & Eng. A 527 (2010) 5755–5760

RESUMEN

En este capítulo se han estudiado los cambios en la estructura del acero 1.25Cr-1Mo-0.25V luego de haber estado en servicio durante un período de 4000 horas a una temperatura de 600 °C y sometido a una presión de 168 MPa. Para estudiar la formación de los carburos se utilizaron técnicas experimentales de microanálisis. Se realizó además un estudio teórico complementario del enlace químico y la estructura electrónica para la interacción entre carbono y el hierro. Los resultados obtenidos contribuyen al entendimiento de los cambios que se producen en la microestructura del acero durante el fenómeno de carburización.

3.1. Introducción

Los componentes o equipos industriales presentan una degradación del tipo corrosiva por el hecho de estar expuestos a atmósferas complejas que contienen compuestos o elementos reactivos, tales como CO, CO₂ o CH₄, y los cuales pueden llegar a desarrollar o a sufrir casos severos de carburización.

El grado de carburización esta gobernado por los niveles de carbono y de oxígeno en la atmósfera gaseosa, la temperatura del proceso y la composición de acero. El carbono en primer lugar se deposita en el material y

posteriormente difunde al interior de la muestra, donde puede permanecer en solución, o bien formar carburos. En el caso de la formación de carburos, éstos tienen un parámetro de red (a) diferente al de la matriz, por lo que se introducen esfuerzos que deforman a la estructura y que afectan a las fronteras de grano, y finalmente hacen que éstos se desprendan de la matriz, disminuyendo el espesor del componente, hasta que este falla debido a que la carga excede su resistencia mecánica.

Los aceros ferríticos-perlíticos empleados en componentes de equipos, previamente al servicio tienen una estructura de Fe BCC (o ferrita) con perlita (o bainita), la cual contiene barras de ferrita y carburos de Fe (Fe_3C) [1]. Después de servicio, la microestructura presenta transformaciones. Los carburos cambian su forma desde la forma barras o listones a la forma esférica, afectando de esa manera las propiedades mecánicas de los aceros. La esferoidización de los carburos es un proceso que en los aceros debilitan la estructura cristalina y facilita el movimiento de las dislocaciones, reduciendo de esa manera el anclaje intragranular [2]. Varios autores describen a los carburos observados como M_3C , M_6C y M_{23}C_6 , donde M representa una mezcla de átomos metálicos.

Joarder y col. investigaron la microestructura y las características mecánicas del acero 1Cr 1Mo 0.25V después de servicio y demostraron que la esferoidización de los carburos tiene un efecto notable en la resistencia y la ductilidad del mismo [3].

En el presente capítulo, hemos estudiado a los carburos que se formaron en el acero 1.25Cr 1Mo 0.25V. Las muestras de este acero fueron obtenidas de la carcasa tubular de turbina instalada y en servicio en una planta

de generación de energía eléctrica (CLPB), luego de estar sometida durante 4000 horas a una temperatura de 600 °C y a una presión de 168 MPa. Se analizaron los cambios en la microestructura, utilizando las técnicas de microscopía óptica, microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopia de energía de dispersión de rayos X (EDAX). Paralelamente se realizó un estudio teórico complementario, donde se consideraron los cambios sufridos en la estructura electrónica luego de la formación de los carburos. También se analizaron los cambios en el enlace químico con el objeto de encontrar ideas que aporten a la explicación de las fallas en servicio.

3.2. Estudio experimental

El material estudiado en este trabajo es el acero ferrítico 1.25Cr 1Mo0.25V que responde al código 15 X1MI Φ perteneciente a la norma MRTU 14-4-21-67 (URSS). En la Tabla 3.1 se muestra la composición química de este acero.

Con el propósito de analizar los cambios en la estructura, se han comparado dos muestras del acero 1.25Cr 1Mo 0.25V, una correspondiente al material virgen (as cast) y otra muestra del material obtenido de la carcasa tubular de la turbina de una planta de generación de energía eléctrica después de haber estado en servicio durante 4000 horas a 600 °C y 168 MPa (as Service). Las muestras estudiadas se prepararon según las recomendaciones de la norma ASTM 3 [4-8]. Se aplicaron técnicas habituales para la preparación metalográfica, tales como desbaste y pulido mecánico, seguido por el ataque con Nital al 2%.

C	Cr	Mo	V	Mn	Si	Fe
0.14	1.2	0.95	0.24	-----	-----	Balance ¹
0.1-0.16	1.1-1.4	0.9-1.1	0.2-0.35	0.4-0.7	0.17-0.37	Balance ²

Tabla 3.1. Composición química del acero 1.25Cr-1Mo-0.25V (% en peso).

¹Análisis spectromax para el espécimen utilizado.

²De acuerdo a la norma MRTU 14-4-21-67.

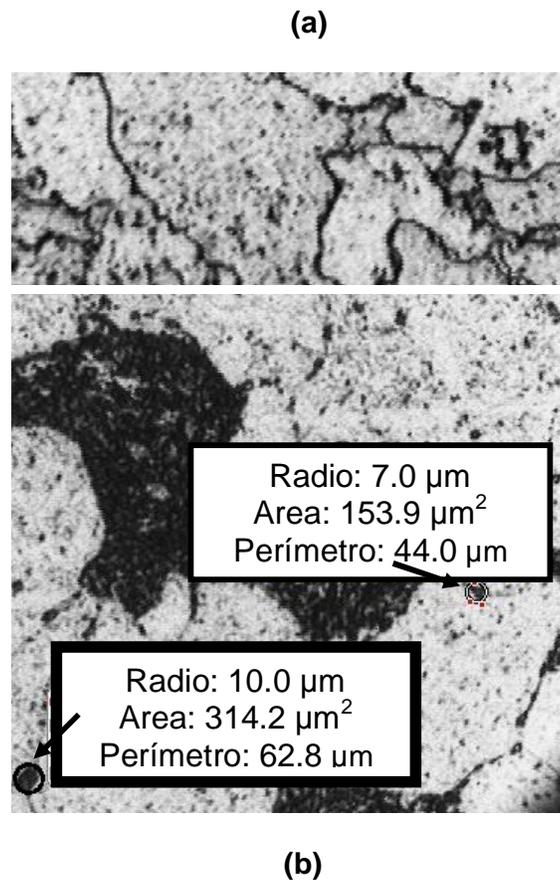


Figura 3.1. Micrografía óptica (a) acero virgen 1.25Cr-1Mo-0.25 V (b) acero 1.25Cr-1Mo-0.25V en servicio a 600 °C y 168 MPa, durante 4000 h.

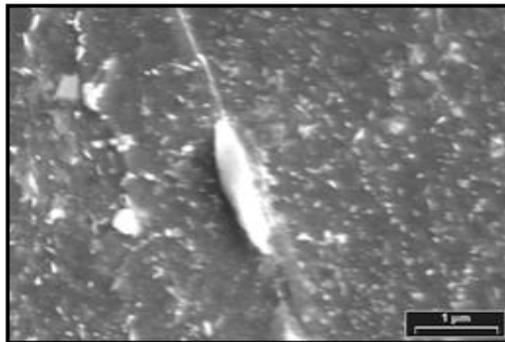
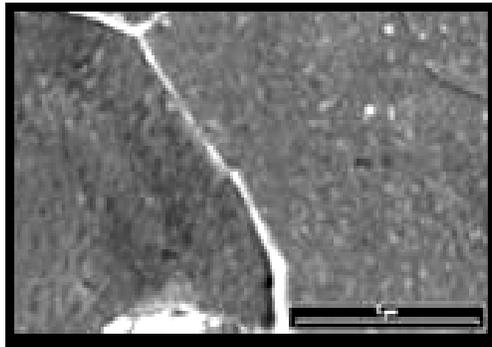
Las dos muestras en estudio fueron observadas mediante la técnica de microscopía óptica [9,10]. El examen metalográfico se obtuvo mediante el uso de un microscopio óptico marca LEICA, con analizador de imágenes QWIN. Se observó que la microestructura de la aleación virgen estaba formada por granos equiaxiales de ferrita con colonias de bainitas (Figura 3.1 (a)). En la aleación expuesta en servicio, se observó una fina precipitación de carburos, tanto en el interior como en el borde de grano (ver Figura 3.1 (b)).

Observamos que la bainita forma la fase dispersa (Ver Figura 3.1). Los granos de ferrita tienen una longitud de 140 μm . Los carburos tienen entre 7-10 μm de radio promedio, un perímetro de 44-65 μm y una superficie comprendidas entre 150-350 μm^2 . Observamos de esta manera la esferoidización de los carburos.

Para las aleaciones 600 y 690, en solución cáustica, se han reportados carburos intergranulares con una longitud de 0.28-0.57 μm , carburos intergranulares con espesores entre 0.15-0.29 μm y una cobertura de carburo intergranular del borde de grano de entre 28-96 % [11].

Las muestras en estudio fueron también analizadas mediante la técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM) [12-16], utilizando un microscopio JEOL JSM-35CF. Dicho equipo opera con niveles de energía comprendidos en voltajes de entre 1.000 Volts y 50.000 Volts, la corriente de electrones incidentes a la muestra con valores superiores a los 10^{-7} A, con lo que puede obtenerse una magnificación máxima de la muestra de 180000X.

(a)



(b)

Figura 3.2. Micrografías SEM (a) acero virgen 1.25Cr 1 Mo 0.25 V, (b) acero 1.25Cr 1Mo 0.25V en servicio a 600 °C y 168 MPa durante 4000 h.

Del análisis por microscopía electrónica de barrido SEM se observó que el material virgen presentaba granos de ferrita (zonas blancas) mezclados con una pequeña porción de colonias de bainita (zona oscura) (Figura 3.2 (a)).

Posteriormente a la exposición al servicio, el material presentó carburos que han coalescido, y que han precipitado tanto en el límite como en el interior del grano (ver Fig. 3.2 (b)). Se detectaron colonias de bainita, se observó la presencia de grupos de carburos y una fina dispersión de carburos en la matriz. Se logró observar, además, que las dos microestructuras, la del material virgen y la del material en servicio, son muy diferentes, lo cual es predecible, después

de tan prolongado periodo de envejecimiento a esas condiciones de temperatura y presión.

Mediante la técnica EDAX se determinó la composición de las muestras utilizadas en este trabajo. Se observaron que elementos tales como el carbono, cromo y molibdeno están en una proporción más elevada en los carburos que en la matriz, y que el vanadio está presente solamente en la composición de los carburos. En Tabla 3.2 se muestra la composición química obtenida por espectrometría EDAX, de la matriz y de los carburos del acero 1.25Cr-1Mo-0.25V, después del servicio durante 4000 horas a 600 °C y 168 MPa.

En la literatura consultada se encontraron trabajos de investigación sobre la formación de carburos en aceros de aplicación industrial, en relación a nuestro trabajo consideramos relevante citar los que siguen a continuación. En el acero 2.25Cr-1Mo, los carburos son abundantes y tienen una estructura ortorrómbica de cementita (Fe_3C). El cromo es soluble en el M_3C , mientras que el manganeso y el molibdeno son solubles en menor proporción [1,17].

Composición		
	acero (% en peso)	carburo (% en peso)
C	1.0	2.9
Mo	4.0	10.1
Cr	1.5	7.3
V	0.0	0.9
Fe	93.5	78.8

Tabla 3.2. Composición química de los carburos en comparación con la composición de la matriz del acero 1.25Cr-1Mo-0.25V luego de servicio (4000 h a 600 °C y 168 MPa), obtenida por espectrometría EDAX.

Las micrografías electrónicas de transmisión (TEM) sobre probetas revenidas entre 100 h - 200 h, a una variedad de temperaturas, para los aceros 2.25Cr 1 Mo y 3Cr 1.5Mo, muestran precipitados en forma de agujas dentro de las bandas de martensita [18]. Es posible encontrar precipitados de forma esférica en pequeños bloques en los bordes de grano. El M_3C se puede encontrar durante la primera etapa del templado, con forma de discos o barras, tanto en el interior como en los bordes de grano. Los carburos del tipo M_2C son fácilmente identificables debido a su forma del tipo aguja.

Toh predijo mediante cálculos de equilibrio, la formación de carburos del tipo M_3C en la superficie de la aleación Fe-25Cr. Reportó procesos de carburización localizados, observando carburos del tipo Fe_3C [19].

Mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM) y difracción de rayos X en el acero Fe Mo C (con mas del 2.5% Mo), se estudian los mecanismos y la cinética de las transformaciones durante el revenido a 700°C [20]. La secuencia de la formación de carburos observada es $Fe_3C \rightarrow Mo_2C \rightarrow (Fe_2 Mo C, M_{23} C_6)$.

Ray investigó muestras del acero 25Cr 1Mo, obtenidas de tubos de zona de sobrecalentadores y recalentadores de caldera, de una planta de energía térmica después de 17 años en servicio generando vapor a 537 °C y 40 MPa. Se observó una estructura de ferrita-bainita, donde los carburos se encontraban en los granos de ferrita y de esta manera se demuestra una disminución en la resistencia del acero a temperaturas superiores a 600 °C [21].

3.3 Estudio computacional

Se desarrolló un estudio teórico complementario de la estructura electrónica y del enlace químico de la interacción carbono-hierro. Mediante simulación computacional utilizando el programa YAeHMOP [22], se realizaron cálculos con el objeto de comparar la estructura del hierro, antes y después de la formación de los enlaces Fe-C. Con el objetivo de simular la estructura del Fe BCC, se construyó un cluster de 126 átomos de Fe distribuidos en siete planos (110), con un parámetro de red de 2.861 Å y distancia a los primeros vecinos de 2.48 Å [23].

Se localizó al átomo de C en el cluster Fe aislado, encontrando su posición de mínima energía (ver inserto en la Fig.3.3). Pudo observarse que el átomo de C se localiza cerca de tres átomos de Fe, a distancias de 1.68 Å, 1.75 Å y 1.77 Å, respectivamente. Utilizando cálculos *ab initio*, Tzeli y Mauridis reportaron una distancia C-Fe de 1.581 Å, que está en acuerdo con resultados experimentales [24]. Shein y col. utilizando cálculos de primeros principios reportaron para compuestos del tipo M_3X (M= Fe, Co, Ni; X= C o B), una distancia del enlace M-X en el orden de 1.92–2.00 Angstrom, para los carburos así formados [25].

Se verificó que la ocupación orbital de los átomos metálicos vecinos al carbono se modifican luego de la localización del carbono. La población del orbital Fe 4s sufre un decrecimiento de cerca del 16% cuando el carbono está presente (ver Tabla 3.3). La población de los orbitales Fe 3d también decrece un 11%, mientras que la de los orbitales Fe 4p se ha incrementado en un 6%. Este hecho indicó una participación mayoritaria de los orbitales Fe 4s y Fe 3d en la formación de los enlaces Fe-C. Se observó que la carga y la estructura

electrónica de los átomos de Fe más distantes no son afectadas por la presencia del carbono. Las densidades electrónicas de los átomos involucrados en las interacciones se resumen en la Tabla 3.3. Se verificó la creación de un enlace fuerte entre el C y el cluster de Fe, el cual se produce debido a la cercanía del nivel de valencia del C a la banda s-d del Fe y a la posibilidad que tienen los orbitales C 2p, de realizar interacciones con los orbitales d del Fe. La anisotropía espacial resultante del enlace con los átomos de Fe vecinos es el factor clave que determina la fragilización relativa o el comportamiento de cohesión por parte del C. Para carburos del tipo Fe_3C se reportó hibridización de los estados C 2p y Fe 3d dentro del intervalo de energía -8 a -4 eV por debajo del nivel de Fermi, lo que ha sugerido la existencia de un enlace covalente entre el C y los átomos de Fe [25].

En Figura 3.4 se muestra la interacción Fe-Fe, antes y después de la formación del carburo. La OP Fe-Fe_{nn} (enlace metálico vecino al C) decrece un 43 % cuando el C está presente. Este debilitamiento se produce como consecuencia de la formación del enlace Fe-C. Las curvas COOP para la interacción Fe-C pueden observarse en Figura 3.3. Como puede apreciarse, las interacciones Fe-C son enlazantes. Para las tres interacciones Fe-C, correspondientes a las distancias 1.68 Å, 1.75 Å y 1.77 Å, encontrándose valores de OP Fe-C de 0.774, 0.751 y 0.748, respectivamente.

Átomo	Población del orbital			Enlace	Distancia (Å)	OP
	s	p	d			
C	1.482	4.068				
Fe	0.599	0.370	5.543 ^a			
	0.714	0.347	6.243 ^b	C-Fe_I	1.68	0.774
				C-Fe_{II}	1.75	0.751
				C-Fe_{III}	1.77	0.748
			Fe-Fe_{nn}	2.48	0.158 ^a 0.275 ^b	

^a Luego de la adsorción del C.

^b Antes de la adsorción del C.

nn: Primer vecino (nearest neighbor)

Tabla 3.3. Población orbital para el átomo de C y sus primeros vecinos metálicos. Las distancias Fe-C y Fe-Fe, y las correspondientes poblaciones de solapamiento (OP) son indicadas.

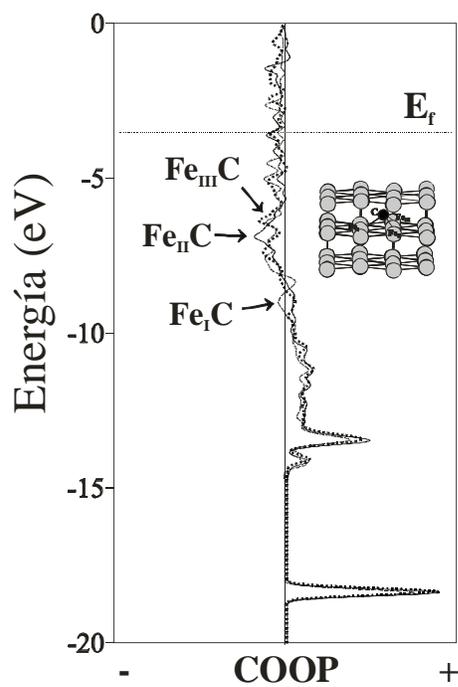


Figura 3.3. Curvas COOP para las interacciones Fe-C. Vista esquemática de la absorción del C en el cluster de hierro.

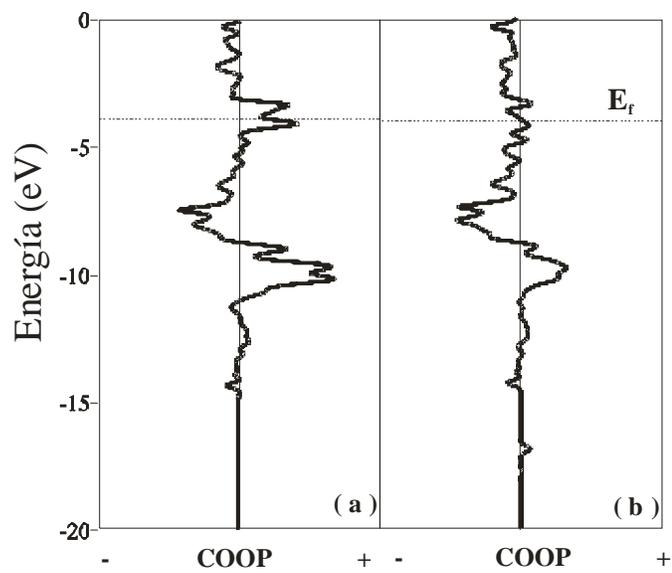


Figura 3.4. Curvas COOP para la interacción Fe-Fe (a) antes y (b) después, de la absorción del C.

3.4. Conclusiones

Se analizaron los cambios producidos en la estructura luego de un proceso de carburización. Se compararon dos muestras del acero 1.25Cr 1Mo 0.25V, el material virgen y el mismo material obtenido de la carcasa tubular de la turbina de una planta de generación de energía eléctrica luego de 4000 horas de servicio a 600 °C y 168 MPa.

Se observó en el material en servicio, un fino precipitado de carburos en el interior y en los bordes de grano de la ferrita. Se determinaron los radios, perímetros y áreas de los carburos presentes. Se detectó esferoidización de los carburos. Se logró observar que los elementos C, Cr y Mo están presentes en una mayor proporción en los carburos, mientras que el V está presente solo en la composición de los carburos.

Los cálculos teóricos realizados nos ayudaron a interpretar los cambios en la estructura electrónica y el enlace químico. Se concluyó que los enlaces metálicos vecinos al carbono son afectados luego de la localización de la impureza. Observamos además una participación mayoritaria de los orbitales Fe 4s y Fe 3d en el enlace Fe-C.

El enlace Fe-Fe se debilitó en un 43 % cuando el carbono está presente. Este debilitamiento podría estar relacionado con el proceso de fragilización reportado en aceros luego de producido el fenómeno de carburización.

Referencias

- [1] J. D. Parker, Proceeding of Ninth International Symposium, 22, (1996).
- [2] J. H. Woodhead, A. G. Quarrell, J. of the Iron and Steel Institute, 203, 605, (1965).
- [3] A. Joarder, D. S. Sarma, N. S. Cheruvu. Metallurgical Transactions A, 22, 1811, (1991).
- [4] J. Mc Call, M. Mueller, Metallographic Specimen Preparation, Plenum Press, (1974).
- [5] Metals Handbook, Metallography and Microstructures, Vol 9, ASM, (1985).
- [6] Vander Voort, Metallography: Principles and Practice, Mc Graw-Hill, (1984).
- [7] F. Bell, D.E. Sonon, Improve Metallographic Etching, Vol 9, (1976).
- [8] G. Petzow, Metallographic Etching, Amer. Soc. Met., ASM, (1978).
- [9] M. Louthan, Optical Metallography, Department of Materials, Univ. of Virginia Polytechnics Institute, (1985).
- [10] B. Beeston, Electron Diffraction and Optical Diffraction Techniques, North Holland Publishing Co, (1972).
- [11] K.H. Pyo, P.J. Kyu, L.Y. Soo, Kim Joung Soo, 16th International Conference on Structural Mechanics in Reactor Technology, Transactions SMiRT 16, paper 1095, (2001).
- [12] ASTM Standards, Annual Book, Metallography Nondestructive Testing, Vol 03.03, Philadelphia, (1984).
- [13] J. C. Russ, Uses of the Electron Microscope in the Materials Science, ASTM, STP 480, Philadelphia, 214, (1970).

- [14] R. L. Lee, J. F. Kelly, *Pract. Metallography*. 21, 27, (1984).
- [15] J. W. Harle, *The Use of the Scanning Electron Microscope*, Pergamon Press, (1972).
- [16] H. Mc Gannon, *The Making and Treating of Steel*, ASTM, 9 Ed. United Steel, 1220, (1971).
- [17] B. E. Peddle, C. A. Pickles, *Canadian Metallurgical Quarterly*, 40, 105, (2001).
- [18] N. Fujita, H. K. D. H. Bhadeshia, *ISIJ International*, 42, 760, (2002).
- [19] C. Toh, P. Munroe, D. Young. *Oxid. Met.*, 58,1, (2002).
- [20] D.V. Shtansky, G. Inden, *Acta Materialia* 45, 2861, (1997).
- [21] A. K. Ray, Y. Tiwari, K. Roy, S. Chaudhuri, S. Bose, R. Ghosh, J. Whittenberger, *Mater. Sci. Eng. A*, 454-455, 679,(2007).
- [22] G. Landrum, W. Glassey, *Yet Another Extended HuckelMolecular Orbital Package (YAeHMOP)* Cornell University, Ithaca, NY, (2004).
- [23] R. Wyckoff, *Crystal Structures*, NY:Interscience, New York, 2nd edition, (1963).
- [24] D. Tzeli, A. Mavridis, *J. Chem. Phys.*, 116, 4901, (2001).
- [25] I. Shein, N. Medvedeva, A. Ivanovskii, *Physica B*, 371, 126, (2006).

CAPITULO IV

ADSORCION DE MONOXIDO DE CARBONO EN SUPERFICIE HIERRO NICKEL: ESTUDIO COMPUTACIONAL DE LA ESTRUCTURA ELECTRONICA Y EL ENLACE QUIMICO*

* Trabajo publicado en "Molecular Physics 110 (2011) 113-120"

Resumen

En el presente capítulo se estudia la adsorción de la molécula de monóxido de carbono (CO) sobre la superficie FeNi (111) mediante cálculos efectuados aplicando la teoría del funcional de la densidad. La molécula de CO presenta su geometría más estable en una posición intermedia entre el sitio "bridge" Ni-Ni y el sitio "atop" Fe. Luego de la adsorción, se forman las interacciones Ni-C (1.94 Å) y Fe-C (2.09 Å) con la participación de los orbitales C s-metal p y C p-metal d. Las nuevas interacciones debilitan los enlaces metálicos un 15% del valor original.

4.1. Introducción

Resulta crucial entender la absorción química de pequeñas moléculas de gases en las superficies de los metales de transición, con el objeto de determinar a nivel molecular el mecanismo de carburización y catálisis heterogénea. En el caso del monóxido de carbono (CO) gaseoso adsorbido en superficies de metales de transición, el CO está presente en la mayoría de los

procesos catalíticos, tanto como un reactante como contaminante, y por otro lado es uno de los sistemas de superficies más ampliamente estudiado en química y física debido a su importancia tecnológica y a su simplicidad estructural.

Se han realizado grandes esfuerzos para mejorar el entendimiento de las propiedades sustrato-CO mediante estudios experimentales y teóricos.

Jiang y Carter encontraron una barrera energética para el proceso disociativo de la carburización del hierro (Fe) a elevada temperatura [1]. En un estudio más reciente, Scheijen y col. [2] usando el código base de ondas planas VASP, estudiaron la adsorción de CO sobre una superficie de Th [100] sobre una variedad de metales puros, y en aleaciones Fe_3Mo y Fe_3Cr ; llegando a la conclusión que el CO es más estable en sitios “four-fold hollow” y con el eje del CO inclinado de 47 a 58 grados respecto a la normal a la superficie. En otros estudios se analizaron la adsorción de CO en monocapas metálicas depositadas sobre Pt, Cu, Fe y Ni [3]. Por otro lado, las superficies bimetálicas juegan un papel decisivo en la catálisis heterogénea. Debido a la disposición particular de los diferentes átomos en la superficie, pueden abrirse nuevas vías de reacción y pueden ser mejoradas tanto la actividad como la selectividad del catalizador. En la literatura se han discutido ampliamente conceptos del llamado efecto ligante electrónico y el efecto del ensamble geométrico. Mediante la teoría del funcional de la densidad (DFT), se han investigado la adsorción, difusión y disociación energética de CO sobre una monocapa de Aluminio sobre Fe (100), [Al / Fe (100)]. Jiang predijo que existe un estado de quimisorción débil del CO sobre Al/Fe (100), a partir de la adsorción inclinada del CO en sitios “fourfold hollow”. La disociación del CO empieza desde este

estado débilmente adsorbido, que tiene una barrera que es aproximadamente 0.7 V mas baja que sobre el Fe (100) [4].

Mediante espectroscopía de absorción de reflexión infrarroja (IRRAS) se investigó la absorción de CO en una monocapa de Fe depositada sobre Pt(111). La exposición a temperatura ambiente del CO en una superficie pura de Pt(111), produce bandas lineales y de puente de CO-Pt. La intensidad de las bandas CO-Pt disminuye drásticamente a medida que aumenta el espesor del hierro [5]. Así mismo se han realizado mediciones con IRRAS para la adsorción de CO sobre superficies bimetálicas con depósitos de varios espesores de $Ni_x/Pt(111)$ (siendo x el espesor en nanómetros). La exposición del CO a una superficie pura de Pt(111) a 323 K produce bandas de CO-Pt linealmente enlazadas y enlazadas por puente. El depósito de $Ni_{0.1nm}/Pt(111)$ a 343 K da lugar a una nueva banda, adicionales a las bandas de CO-Pt(111). Esta nueva banda es más importante para $Ni_{0.3nm}/Pt(111)$, en la cual aparece el enlace de puente del CO con la capa de Ni adherida [6]. El comportamiento de la adsorción del CO sobre una superficie bimetálica de Ni/Cu(110) ha sido estudiada experimentalmente por espectroscopía de adsorción térmica, y teóricamente mediante cálculos DTF. La adsorción de CO a 180 K sobre tales superficies bimetálicas produce tres estados nuevos de adsorción, con energías de adsorción entre la del CO sobre la superficie Cu(110) y del CO sobre la superficie Ni(110). Los cálculos DTF muestran que en la adsorción del CO en dímeros de níquel, la superficie interna y adyacente pueden explicar mejor los datos experimentales observados. Los resultados muestran que la adsorción de CO está determinada más por efectos geométricos locales que por efectos electrónicos de largo alcance [7]. Se ha investigado también la

adsorción de CO sobre una superficie de Au/Ni(111) mediante cálculos ab initio [8]. La impureza de Au solo se une muy débilmente con el CO. Además la impureza induce una reducción en las energías de adsorción que está localizada estrictamente en sus primeros vecinos. Los materiales usados en procesos industriales generalmente son aleaciones que ofrecen alta resistencia al creep y a la corrosión. Sin embargo cuando el material se expone a gases que contienen carbono, Ej. CO, el carbono puede ser adsorbido, se reduce la resistencia al ciclado térmico y pueden desarrollarse fisuras en el material [9].

La interacción del monóxido de carbono con aleaciones níquel-hierro se ha estudiado en superficies Ni(111)-Fe mediante elipsometría y espectroscopía de electrones Auger y por medio de espectroscopía infrarroja en catalizadores Ni_xFe soportados sobre Al₂O₃. La relación entre el níquel y el hierro de la aleación, afecta la interacción con el CO. Las superficies que están contaminadas con carbono y oxígeno muestran un calor de adsorción más bajo [10]. Una combinación de flujo de reactores y técnicas de estudio por microscopía electrónica fueron utilizadas para investigar la manera en que la composición de las partículas de la aleación hierro níquel influye en el crecimiento característico de los depósitos de carbono formados durante la descomposición del etano a temperaturas por encima de los 815-865 °C. Las mayores diferencias en los patrones de selectividad de la aleación fueron evidentes con la cantidad de carbono sólido producido catalíticamente, siendo significativamente mas alta en una muestra de Fe-Ni (5:5) que en una de Fe-Ni (8:2). El examen de los depósitos revela la existencia de dos tipos de estructuras, nanofibras de carbono y una capa de material como el grafito, conteniendo ambos partículas metálicas asociadas [11]. La descomposición de

una mezcla reactante de $C_2H_2/CO/H_2$ sobre una serie de catalizadores FeNi ha sido estudiada y el análisis reveló que agregando CO a la alimentación de C_2H_2/H_2 resulta en un aumento sustancial de la descomposición de la olefina sobre todos los catalizadores bimetalicos, siendo más pronunciado el efecto en sistemas ricos en hierro. El producto principal de esta serie de catalizadores FeNi se encontró que era el carbono sólido en forma de estructura filamentosa [12]. A pesar de los estudios reportados en la literatura, existe poca información sobre la adsorción de CO en aleaciones de FeNi a nivel cuántico. En este capítulo se estudia la quimisorción de CO sobre una superficie de la aleación FeNi(111) por medio de cálculos realizados con el programa SIESTA (Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms). Se analiza la estructura electrónica y el enlace químico después del fenómeno de adsorción. El modelo computacional y los cálculos se describen en la siguiente sección.

4.2. Resultados y discusión

4.2.1. Cálculos de la estructura geométrica

Nuestros cálculos se realizaron usando un código basado en la teoría del funcional de la densidad, utilizando una combinación lineal de orbitales atómicos y considerando los pseudo - potenciales para los electrones internos (core) como los implementados por el código SIESTA [13-20]. La interacción entre la molécula de CO y la superficie FeNi(111) se estudió utilizando un slab de espesor finito para simular mejor la naturaleza semi-infinita de una superficie metálica. Se utilizó un slab de cinco capas como un compromiso entre la economía computacional y una exactitud razonable. Spencer y col [21-25]

demonstraron que tal slab tiene un espesor suficiente como para ser utilizado en el estudio de los procesos de adsorción. En nuestro caso la diferencia entre los resultados, usando un slab de tres capas y uno de cinco, es menor que 0.02 eV y 0.008 Å para la energía de adsorción y la longitud del enlace respectivamente. La longitud inicial para los enlaces metálicos se tomó en 2.54 Å y la distancia entre los planos de 2.074 Å. La geometría inicial para el CO se tomó de datos de la literatura: en fase gas C-O= 1.13 Å [26]. Para el presente estudio fueron seleccionados siete sitios de adsorción sobre la superficie FeNi(111), (Ver Figura 4.1. parte superior).

La molécula de CO se aproximó verticalmente al plano FeNi(111), siendo el átomo de carbono el más cercano a la superficie. Se realizó la optimización de la superficie aplicando cálculos de relajación.

En la Tabla 4.1 se muestra la distancia del carbono (C) a la superficie y el mínimo relativo de energía correspondiente a la ubicación del CO para cada sitio de adsorción. Los sitios 1, 2, 5 y 6 presentan un mínimo local de energía, mostrando la localización óptima de la molécula en estos sitios. Por otro lado, los sitios 3, 4 y 7 no son estables y corresponden a la transición de los estados, ya que el CO finalmente se relaja hacia otros sitios

La ubicación más estable para el CO sobre la superficie FeNi(111) corresponde a una posición intermedia entre los sitios 1 y 4, donde el átomo de carbono está ubicado en un sitio “bridge” Ni-Ni y en un sitio “atop” Fe, respectivamente. Una vista esquemática de la ubicación del CO se muestra en la parte inferior de la Figura 4.1

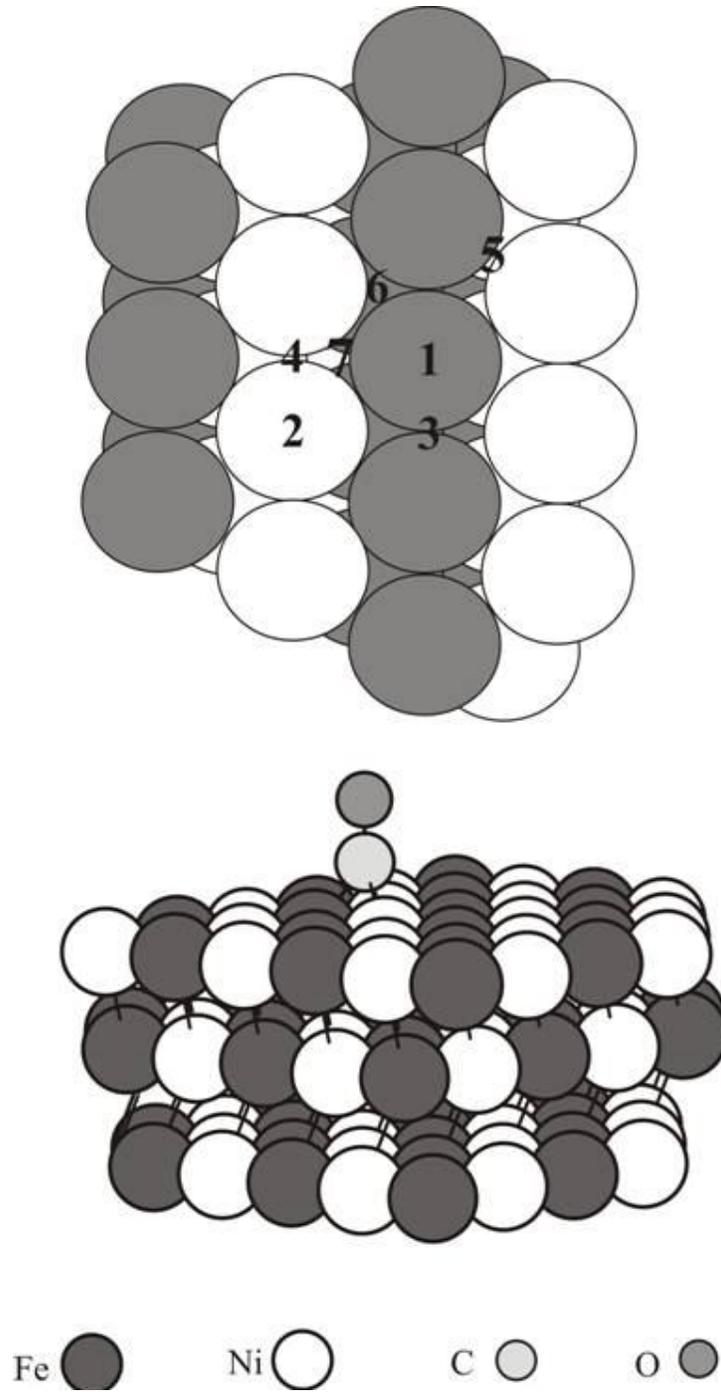


Figura 4.1. Esquema de los sitios iniciales para la adsorción del CO (arriba) y vista de la ubicación final del CO en la superficie FeNi (111) (debajo).

Sitio de adsorción	Distancia C-superficie (Å)	Energía relativa (eV)
1	1.80	0.580
2	1.84	0.410
3	1.41	0.190
4	1.21	0.000
5	1.44	0.278
6	1.39	0.232
7	1.39	0.069

Tabla 4.1. Distancias Carbono-superficie y energía relativa para los distintos sitios de adsorción sobre la superficie FeNi (111).

Para la configuración final resulta una distancia C-O de 1.21 Å y una distancia carbono-superficie de 1.36 Å, que esta en acuerdo con los resultados mostrados en la literatura para la adsorción de CO sobre superficies de Fe y Ni puras, respectivamente [1,27-29].

4.2.2. Cálculos de la estructura electrónica

Se calcularon las curvas de la densidad de estados (DOS) y de población de solapamiento orbital cristalino (COOP) para el sistema CO/FeNi(111), con el objeto de analizar las interacciones entre el adsorbato y la superficie. La Figura 4.2 (a) muestra las gráficas de DOS para el sistema CO/ FeNi(111). Los estados d del metal forman una banda de 5 eV de ancho. Un número importante de estados s y p penetran en la banda d, véase la Figura 4.2 (b) y (c). La dispersión de las bandas s y p es mucho mayor que la

de la banda d, reflejando el solapamiento entre los orbitales p y s, y la naturaleza mas contraída de los orbitales d. Si comparamos las gráficas de la DOS para el sistema CO/FeNi(111), Figura 4.3 (b), con la DOS total de la superficie FeNi(111) aislada, Figura 4.3 (a), la diferencia mas notable que se presenta son los tres pequeños picos que aparecen alrededor de -6 eV, -10 eV y -22 eV, respectivamente, que corresponden a los estados del C y el O de la molécula de CO, después de la adsorción. La pequeña contribución del CO a la DOS total es debida a su baja concentración. Para una mejor observación, en la Figura 4.3 (c) se presenta una gráfica de los estados del CO después de la adsorción. Hemos calculado la ocupación orbital atómica y los valores de la OP para los átomos que participan en la interacción adsorbato-sustrato (ver Tabla 4.2).

Ocupación electrónica del orbital	CO/FeNi(111)		FeNi(111)	
	Fe _{nn}	Ni _{nn}	Fe _{nn}	Ni _{nn}
s	0.765	0.831	0.848	0.871
p_x	0.200	0.273	0.212	0.258
p_y	0.186	0.269	0.175	0.262
p_z	0.236	0.258	0.204	0.215
d_{xy}	1.326	1.736	1.329	1.719
d_{yz}	1.232	1.749	1.269	1.758
d_{xz}	1.311	1.724	1.254	1.686
d_{x²-y²}	1.343	1.671	1.362	1.645
d_{z²}	1.324	1.764	1.267	1.688
Carga neta	0.076	-0.147	0.084	-0.100

nn: (nearest neighbor) primer vecino al átomo de carbono

Tabla 4.2. Ocupación orbital electrónica del orbital y carga neta para la molécula de CO y los átomos de hierro y níquel primeros vecinos.

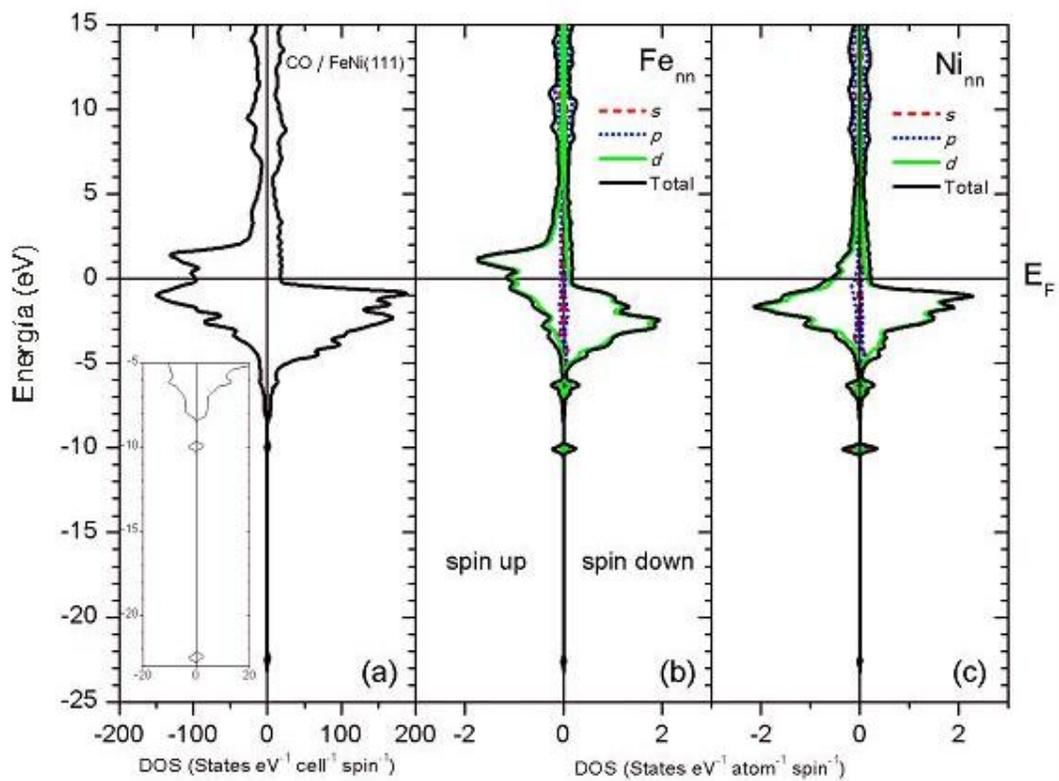


Figura 4.2. (a) DOS CO/FeNi(111), DOS proyectadas de los átomos primeros vecinos del CO, (b) Fe y (c) Ni.

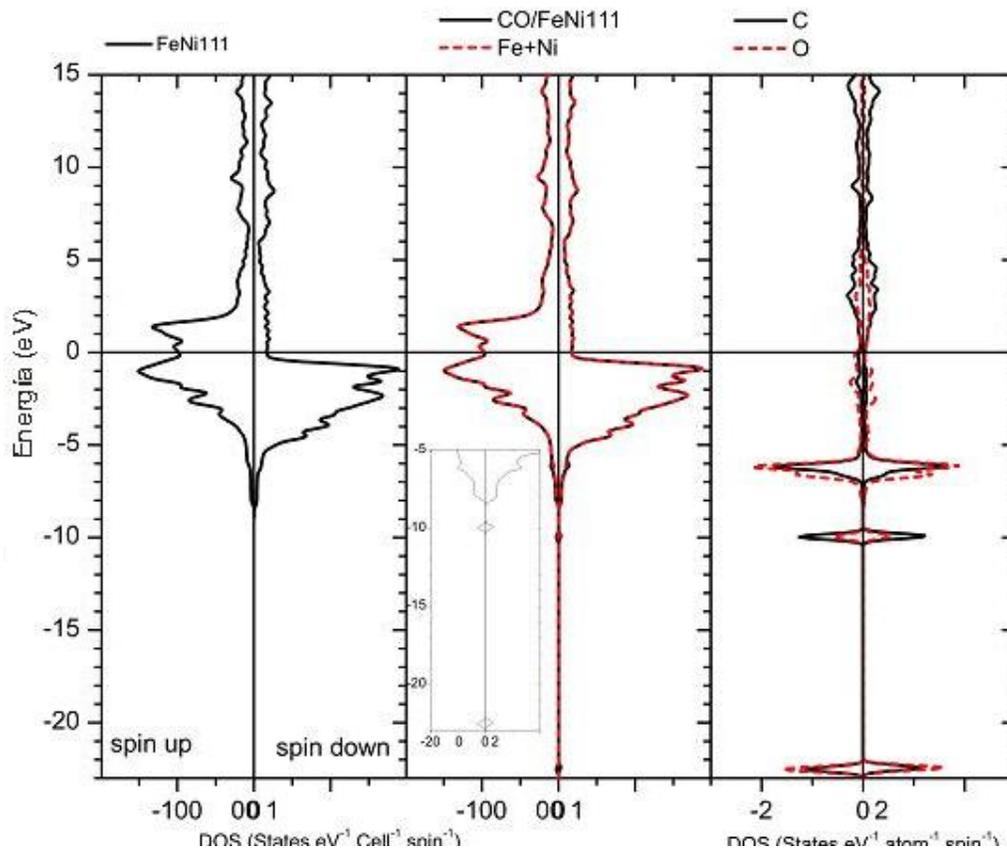


Figura 4.3 (a) DOS FeNi(111), (b) DOS CO/FeNi(111) y (c) DOS proyectadas de los átomos de C y O.

El carbono se enlaza químicamente con los átomos vecinos más próximos de Fe y Ni de la superficie, obteniéndose una longitud de enlace Ni-C

de 1.94 Å y para el enlace Fe-C de 2.09 Å; y los valores de la población de solapamiento (OP) de 0.246 y 0.185 respectivamente. Si comparamos estas nuevas interacciones con las interacciones metal-metal de la matriz FeNi(111) aislada, las interacciones Fe-C y Ni-C tienen un valor de OP que corresponden al 20% y 25% de las OP del enlace metálico respectivamente. Las curvas COOP para las nuevas interacciones se muestran en Figura 4.4, tales curvas corresponden principalmente a interacciones enlazantes. Las interacciones adsorbato -sustrato involucran principalmente a los orbitales s y p del Ni, cuya población disminuye un 9.53% y se incrementa un 16.46%, comparado con la superficie limpia respectivamente, mientras que la población de los orbitales d Ni disminuye alrededor del 0.11% (ver Tabla 4.2). Por otro lado las ocupaciones orbitales del Fe son modificadas y su cambio mas significativo ocurre en los orbitales atómicos s, p y d, cuyas poblaciones disminuye 9.78%, aumenta 5.24% y disminuye 0.93% respectivamente después de la adsorción del CO. La hibridación de los estados del carbono con la banda FeNi(111), puede observarse a energías de -6 eV, -10 eV y -22 eV (ver Figura 4.3). Las principales interacciones involucran los orbitales C s-metal p y C p-metal d (ver Tabla 4.3).

Es razonable que los orbitales d estén involucrados en los enlaces con la superficie, ya que el rol de los estados d es crítico definiendo el sitio de adsorción y la geometría de la adsorción. La unión entre el C y el metal se presenta debido a la cercanía de los niveles de valencia del C con los niveles atómicos de las bandas s-d del Fe y del Ni, y debido a la disponibilidad de orbitales C 2p para formar las mejores interacciones enlazantes con los orbitales d metálicos [30]. Esto está de acuerdo con lo esperado para los

orbitales p del carbono, los cuales son participantes de importancia en los orbitales moleculares de frontera. Los lóbulos de estos orbitales están bien orientados y tienen la posibilidad de solaparse con los orbitales s y especialmente con los orbitales p del metal.

En general se observa una transferencia de carga desde el CO a los átomos vecinos más cercanos de Fe y Ni, por otro lado, la superficie del slab está cargada negativamente debido a la interacción con el CO (ver Tabla 4.2). Aparece una gran OP entre el átomo de C y los átomos de Ni y Fe vecinos, mientras que disminuyen la OP de los enlaces Ni-Ni, Fe-Fe y Ni-Fe. Después de la adsorción del CO, la fuerza de los enlaces Ni-NN y Fe-NN disminuye alrededor de un 15% (ver Tabla 4.4) (NN: involucra hasta los terceros vecinos más próximos). Después de la adsorción del CO sobre la superficie FeNi (111), se observa un debilitamiento de los enlaces metálicos. La Figura 4.5 muestra una gráfica con los enlaces Fe-NN y Ni-NN antes de la adsorción de CO.

Si comparamos la Figura 4.5 con la Figura 4.6, esta última muestra las mismas interacciones pero después de la adsorción del CO, pueden observarse los cambios en las poblaciones de solapamiento de los enlaces Fe-NN y Ni-NN. La integración de las curvas COOP por encima del nivel de Fermi da como resultado una población de solapamiento mas pequeña para el enlace metálico en el sistema de quimisorción comparado con el de la superficie limpia, confirmando así el debilitamiento de los enlaces metal-metal después de la adsorción. Concluimos que las interacciones Ni-C y Fe-C ocurren a expensas del debilitamiento de los enlaces metálicos.

Enlace	OP
C2s-Fe4s	0.034
C2s-Fe4p	0.104
C2s-Fe3d	0.039
C2s-Ni4s	0.045
C2s-Ni4p	0.154
C2s-Ni3d	0.042
C2p-Fe4s	0.034
C2p-Fe4p	0.033
C2p-Fe3d	0.094
C2p-Ni4s	0.039
C2p-Ni3d	0.115
C2p-Ni4p	0.065

Tabla 4.3. Poblaciones de solapamiento (OP) más importantes entre los orbitales del átomo de carbono y los orbitales de los átomos de hierro y níquel primeros vecinos.

Enlace	OP
Fe _{nn} -NN	0.803 ^a
	0.941 ^b
Ni _{nn} -NN	0.845 ^a
	0.989 ^b

^a en el sistema CO/FeNi(111)

^b en el sistema FeNi(111)

nn: primer vecino del C

NN: hasta el 3^{er} vecino

Tabla 4.4. Poblaciones de solapamiento (OP) entre la molécula de CO y los átomos de Fe y Ni primeros vecinos.

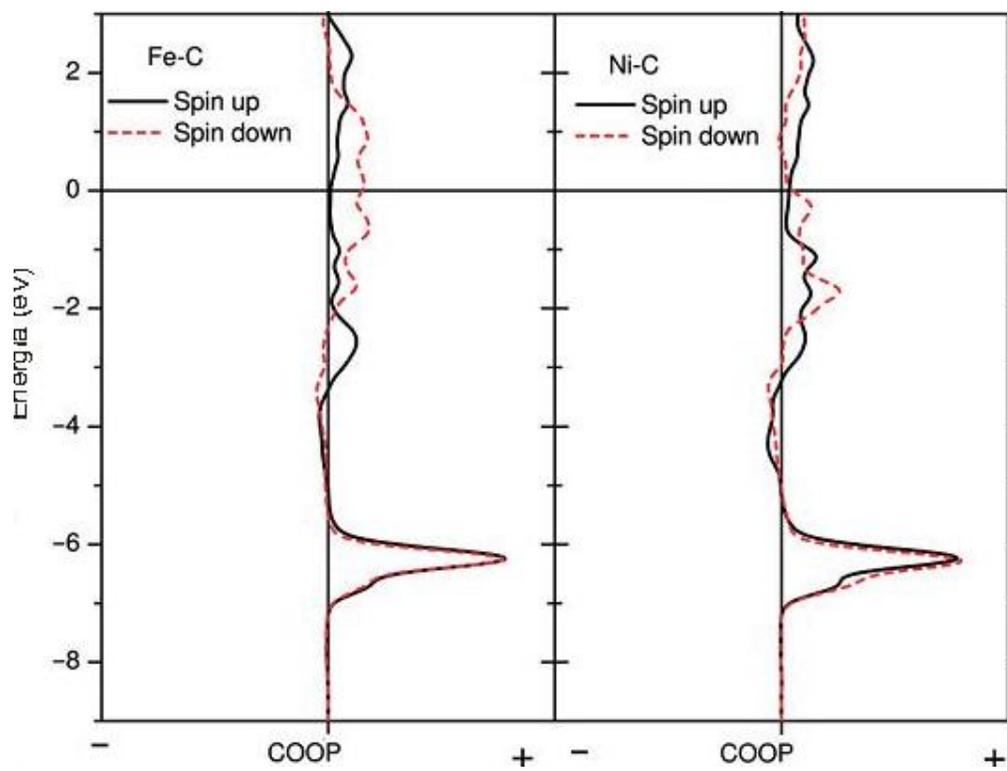


Figura 4.4. Curvas COOP para las interacciones Fe-C y Ni-C.

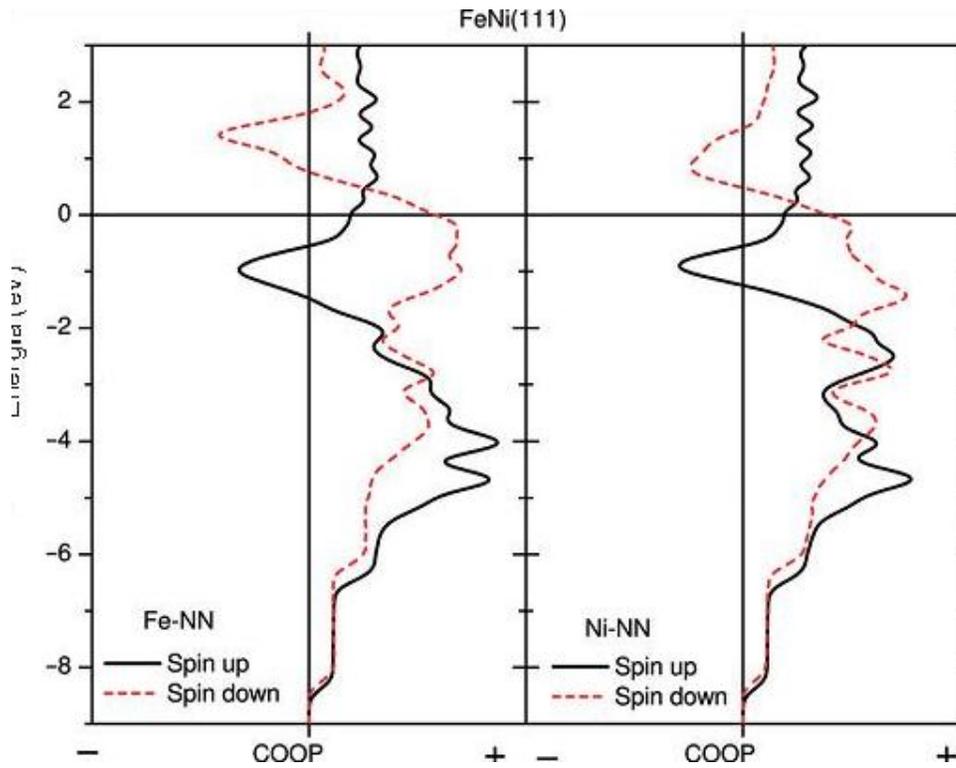


Figura 4.5. Curvas COOP para las interacciones Fe-NN y Ni-NN antes de la adsorción del CO.

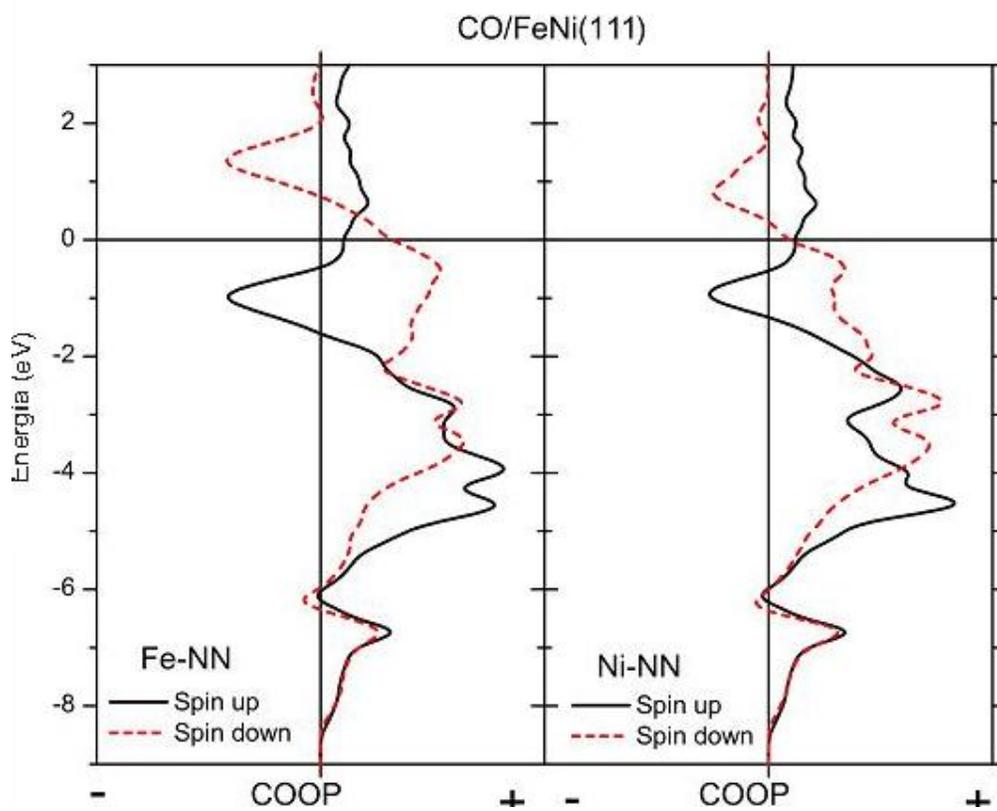


Figura 4.6. Curvas COOP para las interacciones Fe-NN y Ni-NN después de la adsorción del CO.

4.3. Conclusiones

En este capítulo hemos analizado teóricamente la adsorción de la molécula de CO sobre una superficie FeNi(111) mediante cálculos efectuados con el programa SIESTA. Se seleccionaron inicialmente diferentes configuraciones con el objeto de establecer el sitio preferencial de adsorción y la distancia molécula superficie correspondiente. Las interacciones Ni-C y Fe-C ocurren principalmente con la participación de los orbitales C s-metal p y C p-metal d. Como consecuencia se observa un debilitamiento del 15% en el enlace metálico luego de la adsorción del CO, efecto que podría estar asociado con la fragilización por mecanismos de decohesión de la aleación.

Referencias

- [1] D.E. Jiang & E.A. Carter, Surf. Sci. 570, 167, (2004).
- [2] F.J.E. Scheijen, D. Curulla-Ferre & J.W. Niemantsverdriet, J. Phys. Chem. C 113, 11041, (2009).
- [3] A. Wiltner, Ch. Linsmeier & T. Jacob, J. Chem. Phys. 129, 084704 (2008).
- [4] D.E. Jiang, J. Phys. Chem. B 110, 22213, (2006).
- [5] T. Wadayama, H. Osano, K. Murakami, T. Maeyama & H. Yoshida, J. Phys: Conf. Ser. 100, 012007, (2008).
- [6] T. Wadayama, H. Yoshida, N. Todoroki & S. Oda, e-J. Surf. Sci. Nanotech. 7, 230, (2009).
- [7] E. Demirci, C. Carbogno, A. Grob & A. Winkler, Phys. Rev. B 80, 085421 (2009).
- [8] K. Termentzidis & J. Hafner, J. Phys.: Condens. Matter 19, 246219 (2007).
- [9] H.J. Grabke, Carburization: A High Temperature Corrosion Phenomenon (Elsevier, Amsterdam, (1998).
- [10] E. Boellaard, R.J. Vreeburg, O.L.J. Gijzeman & J.W. Geus, J. Mol. Catal. 92, 299, (1994).
- [11] N.M. Rodriguez, M.S. Kim, F. Fortin, I. Mochida & R.T.K. Baker, Appl. Catal. A 148, 265, (1997).
- [12] C. Park & R.T.K. Baker, J. Catal. 190, 104, (2000).
- [13] J.M. Soler, E. Artacho, J.D. Gale, A. Garcia, J. Junquera, P. Ordejon & D. Sanchez-Portal, J. Phys.: Condens. Matter 14, 2745 (2002).
- [14] P. Hohenberg & W. Kohn, Phys. Rev. 136, B864, (1964).
- [15] J.P. Perdew, K. Burke & M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 3865, (1996).

- [16] P. Ordejon, E. Artacho & J.M. Soler, Phys. Rev. B 53, R10441, (1996).
- [17] D. Sanchez-Portal, P. Ordejon & E. Canadell, Struct. Bond. 113, 103 (2004).
- [18] N. Troullier & J.L. Martins, Phys. Rev. B 43, 1993,(1991).
- [19] O.F. Sankey & D.J. Niklewski, Phys. Rev. B 40, 3979,(1989).
- [20] H.J. Monkhorst & J.D. Pack, Phys. Rev. B 13, 5188,(1976).
- [21] M.J.S. Spencer, A. Huang, H.K. Snook & I. Yarovsky, Surf. Sci. 540, 420 (2003).
- [22] M.J.S. Spencer, I.K. Snook & I. Yarovsky, J. Phys. Chem. B 109, 9604 (2005).
- [23] M.J.S. Spencer, I.K. Snook & I. Yarovsky, J. Phys. Chem. B 110, 956 (2006).
- [24] D.E. Jiang & E.A. Carter, Surf. Sci. 583, 60, (2005).
- [25] D.E. Jiang & E.A. Carter, J. Phys. Chem. B 108, 19140 (2004).
- [26] K.P. Huber & G. Herzberg, Molecular Spectra and Molecular Structure (Van Norstrand Reinhold,NY,(1979).
- [27] A.D. Karmazyn, V. Fiorin, S.J. Jenkins & D.A. King,Surf. Sci. 538, 171 (2003).
- [28] M.A.Gajdos, A. Eichler & J. Hafner, J. Phys. Condens. Matter 16, 1141 (2004).
- [29] K.F. Peters, C.J. Walker, P. Steadman, O. Robach,H. Isern & S. Ferrer, Phys. Rev. Lett. 86, 5325, (2001).
- [30] A. Anderson, J. Am. Chem. Soc. 99, 696, (1977).

CAPITULO V

CARBURIZACION INTERNA DE UNA ALEACION INDUSTRIAL HK 40: ESTUDIO EXPERIMENTAL Y COMPUTACIONAL *

*Trabajo Publicado en Molecular Simulation 39 (1) (2013) 59-63

Resumen:

En este capítulo se ha estudiado mediante técnicas de microscopía óptica y electrónica la estructura de la aleación HK- 40 sometido a 800-1150 °C después de 30.000 horas de servicio. Se ha realizado además un estudio teórico complementario utilizando el método de Superposición Atómica y De Localización Electrónica, del enlace químico y las interacciones electrónicas en la aleación-carbono. Los resultados obtenidos contribuyen al entendimiento de los cambios que se verifican en la microestructura causados por el fenómeno de carburización.

5.1 Introducción

La corrosión a alta temperatura es conocida generalmente como un proceso de degradación de los materiales de uso en ingeniería, fenómeno que ocurre en general en la superficie de los mismos. En el caso de la corrosión interna, el carbono penetra en el interior del material por el mecanismo de difusión en estado sólido y promueve la formación interna de precipitados, por ejemplo, óxidos (oxidación interna), nitruros (nitruración interna), y carburos (carburación). Se conocen numerosas publicaciones detallando casos de fallas

técnicas que son el resultado la corrosión interna, con una fuerte degradación de las propiedades de un material. El mecanismo y cinética de los procesos de corrosión interna son determinados por la temperatura, la composición química del material, la solubilidad y difusión de las especies corrosivas, así como las condiciones mecánicas de carga [1].

Das y col estudiaron mediante la dinámica molecular químico-cuántica molecular el inicio de la corrosión bajo tensión a 288 °C en aleaciones ternarias Fe-Cr-Ni de estructura FCC. Este estudio demostró que en la superficie los átomos de hierro y cromo segregaron más rápidamente que los átomos de níquel [2].

Mediante la utilización de técnicas ab-initio se analizó la información de cinética y difusión en aleaciones Ni-Cr y Ni-Fe diluidas, demostrando que la difusión rápida del cromo esté relacionada probablemente con el agotamiento del cromo en los bordes de grano bajo irradiación [3,4].

Cuando los aceros ferríticos se llevan a temperaturas del orden de los 950 °C y posteriormente se enfrían, sufren la precipitación de los carburos, esto causa una disminución tanto de la dureza como de la resistencia a la corrosión. Los carburos identificados fueron M_3C , M_6C y $M_{23}C_6$ donde M representa una mezcla de átomos metálicos [5].

Yin estudió las aleaciones base hierro en una mezcla de gases CH_4/H_2 fueron estudiadas. A una temperatura de 800 °C la aleación sufrió en la superficie exterior una carburación y oxidación. En la capa externa, la cual es rica en cromo se formaron carburos y óxidos. Este autor determinó que la resistencia a la carburización dependía de la protección que le ofrece una capa externa que sea continua. A una temperatura de 1100 °C, se verificó una

carburización extensa y las capas externas se transformaron en discontinuas, las mismas estaban formadas por carburos de Cr/Fe o fases de CrFe metálico [6].

Los cálculos de equilibrio termodinámico realizados con el objetivo de comprender el proceso de carburización en hornos de pirólisis de etileno de industrias petroquímicas, determinaron que el equilibrio está en el rango de 10 a 101 atmósferas para las condiciones de operación. En este ambiente, el óxido de cromo se presenta estable por arriba de los 1030-1040°C. Sin embargo por encima de los 1030-1040 el cromo se transforma en carburos de cromo tales como el Cr_7C_3 y el Cr_2C_3 . Más del 25% en masa de Cr fue necesario para proporcionar a las aleaciones austeníticas protección contra la carburización en los ambientes a una temperatura de 1000°C. Entre las temperaturas de 1100 °C a 1150°C, la capa de Cr no es capaz de proporcionar protección. Las aleaciones de 25%Cr-38%Ni-1.8%Si-1.5%Mo-Fe tuvieron excelente resistencia a la carburización, similar a las aleaciones 23%Cr-43%Ni-1.7%Si-Fe en ensayos de laboratorio [7].

Kaya y col investigaron la propagación de las fisuras y los fenómenos de oxidación a altas temperaturas de servicio (por encima de 25.000h) en tubos hechos de la aleación HK40. El servicio al que está sujeto el material condiciona para la formación oxidación y carburización de las superficies, promoviendo estructuras complejas de óxidos, capas de óxidos internos y externos; y zonas libres de carburos en regiones internas a la superficie [8].

Los eventos que condujeron a la falla de un tubo de aleación HP Nb de un horno de pirólisis de etileno fueron examinados por Chauhan y col. El

mapeo con rayos X indicó que durante el servicio se inhibe la difusión del carbono por la formación de revestimiento complejo de óxido en un lado de la tubería. Los estudios de la fase de equilibrio predicen que, los carburos metálicos se precipitaran fuera de la matriz cúbica de cara centrada FCC incluso sin el proceso de difusión. Los autores estimaron que un tubo de 6mm de espesor operando a 1100 °C podría carburizarse por completo en dos años, si fuera dañada la capa protectora [9].

La pirólisis de etileno en las industrias petroquímicas se considera que es el proceso más importante para la producción de productos químicos. Los tubos de los reformadores se hacen generalmente de aleaciones fundidas de acero austenítico resistente al creep grado HK. A pesar que los tubos están diseñados usualmente para una vida normal de 100.000 h (11.4 años), su vida útil, sin embargo, varía desde 30.000 a 180.000h, dependiendo de las condiciones de servicio. Debido a la prolongada exposición a las altas temperaturas, la microestructura del material esta sujeta a la degradación.

En este capítulo hemos realizado un estudio a una muestra de HK-40, obtenida de los tubos del horno de craqueo de una planta petroquímica (PBB) después de 30.000 h de servicio a 800-1150 °C. Se analizaron los cambios en la microestructura de la muestra utilizando microscopia óptica y electrónica de barrido. También se realizó un estudio teórico complementario, analizando los cambios en la estructura electrónica y en los enlaces químicos, con el fin de explicar las causas posibles para las fallas observadas en las aleaciones en condiciones de servicio.

5.2 Estudio experimental

El material estudiado en este capítulo es la aleación de HK-40, cuya composición química se muestra en la Tabla 5.1. Con el propósito de analizar los cambios en la estructura, se compararon dos muestras de HK-40, una del material virgen y otra del material obtenido de los tubos del horno de craqueo de una planta petroquímica después de 30.000 h de servicio a 8000-1150 °C.

Se aplicaron a las muestras técnicas de preparación metalográfica, esmerilado mecánico, pulido electroquímico con butil cellosolve a 30-40 V seguido por un ataque químico con solución de gliceregia (60% HCL, 20% HNO₃, 40% glicerol). Las muestras fueron también analizadas por microscopía óptica [10, 11].

	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	Fe
HK – 40	0.4	1.7	1.4	24.6	20.4	<0.5	Balance [†]

[†]Muestra usada en estudio analizada por espectrómetro de emisión Spectromax.

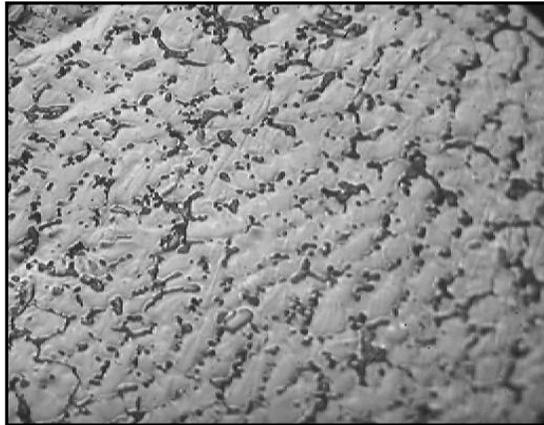
Tabla 5.1. Composición química de la aleación *as-cast* HK-40 (% peso)

El examen metalográfico se realizó utilizando un microscopio óptico (marca: LEICA), con analizador de imágenes marca QWIN. Se observó la microestructura de la aleación virgen, la cual es la correspondiente a una matriz austenítica, donde están presentes carburos largos de tipo M₇C₃ (M = metal). Los carburos encuentran preferentemente en los bordes de grano dendríticos en forma de “collar”, rodeando a la fase austenítica y en los bordes de grano se observó una precipitación parcial (Fig. 1(a)). Mientras que en la

aleación expuesta en servicio, se observó una gran coalescencia de carburos de mayor tamaño decorando la matriz austenítica (Fig. 5.1 (b)).



(a)



(b)

Figura 5.1. Micrografía óptica de la aleación HK-40 as-cast (160X) (a) y en (b) la aleación HK-40 envejecida a 800-1150 °C durante 30.000 horas (200X).

Podemos observar que las dos microestructuras finas son muy diferentes, la del estado virgen y en el estado luego de estar sometida al servicio: esto era esperable después de las horas de servicio bajo condiciones severas de funcionamiento. En este tipo de aleaciones, el carbono está presente en proporciones de 0.5% a 2%. Los elementos que se encontraron en la matriz, normalmente reaccionan con el carbono y forman diferentes tipo de carburos, los cuales se pueden clasificar frecuentemente en: carburos del tipo MC, M_6C y $M_{23}C_6$ presentándose desde temperaturas cercanas a 815 °C, y en carburos menos regulares del tipo M_7C_3 , M_3C y $M_{13}C$ [12]. Los carburos MC tienen una estructura FCC altamente estable y están distribuidos heterogéneamente a través de la aleación en forma de precipitados extendidos. Estos tipos de carburos tienden a desaparecer después de muchas horas de funcionamiento (>5000 horas), degradándose de tal manera de formar, en los bordes de grano, los carburos del tipo $M_{23}C_6$ cuando las temperaturas oscilen entre 815 °C y los 980 °C.

Las muestras también fueron analizadas con la técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM) [13-17]. A partir del análisis SEM del material expuesto en servicio, se observó que los carburos se hacen visibles en el borde de grano (Fig. 5.2), esta situación genera un estado de tensión interna debido al tamaño de los mismos. Se originan cavidades orientadas entre los granos y algunas micro fisuras en el borde de grano. Esto podría indicar que el material presenta daños por “creep”.

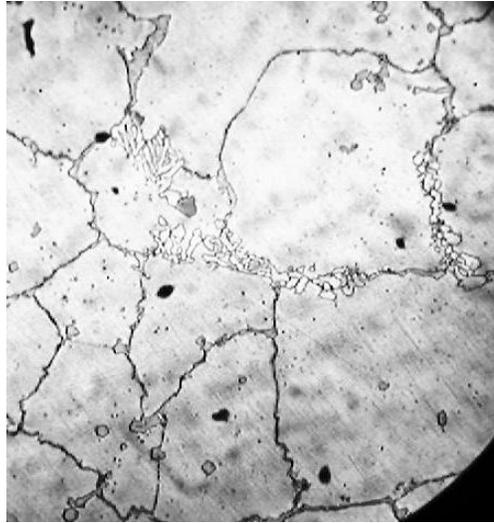


Figura 5.2. Micrografía SEM de la aleación HK-40 en servicio a 800-1150 °C durante 30.000 h (1000X).

La existencia intrínseca de porosidades y grietas contribuye a reducir el esfuerzo de propagación hacia el sustrato, ya que actúan como puntos de nucleación y propagación de las grietas.

El efecto principal de la fatiga térmica se caracteriza por la formación de grietas que se propagan, debido al cambio en los esfuerzos generados por el ciclado térmico, las cuales pueden aparecer cuando las deformaciones son

generadas por el crecimiento de los carburos y la diferencia en los coeficientes de dilatación térmica.

5.3. Modelado Químico –Cuántico Computacional

Se realizó un estudio teórico para analizar los cambios en la estructura electrónica y el enlace químico de la interacción carbono-aleación durante el proceso de carburización. Para simular la estructura sólida γ -FeNiCr de la aleación HK-40 se utilizó, un cluster que contiene 99 átomos de hierro, 45 átomos de Cr y 36 átomos de Ni, distribuidos en cinco capas correspondientes a plano (111). Los cálculos se realizaron mediante el método ASED (Superposición Atómica y Deslocalización Electrónica) [18-22].

Se realizaron cálculos para comparar la estructura de la aleación base Fe-Ni-Cr, antes y después de la localización del C. De acuerdo a esto, una vez localizado el átomo de C en la matriz de la aleación Fe-Ni-Cr, se buscó su posición de mínima energía. La Fig. 5.3 (a) muestra el DOS correspondiente al sistema aislado FeNiCr. Los estados d de la aleación forman una banda a partir de -14 eV y con un ancho de banda de 8 eV, mientras que los estados p y s se encuentran dispersos y penetran en la banda d . La Fig. 5.3 (b) muestra el sistema FeNiCr después de la colocación del C, se puede observar la posición de los estados del C después de la absorción. La pequeña contribución del C en la DOS es debida a su baja concentración. En la Fig. 5.3 (c) se observa una imagen ampliada de los estados de la impureza C. El gráfico de los DOS proyectados del C muestran cierta profundidad en los estados C s-p, centrados en los valores más bajos de energía, mostrando que está favorecido el proceso de adsorción del C. El valor de la Energía de Fermi

(E_f) es -8.22 eV. No se encontró ningún cambio significativo de los niveles de E_f , debido a que la DOS total está dominada por la matriz de la aleación FeNiCr, de modo que los cambios son pequeños.

El átomo de C se localiza cerca de los átomos de Ni, Fe y Cr, a una distancia de 1.38 Å, 1.41 Å y 1.73 Å, respectivamente. Como consecuencia, surgen interacciones Ni-C, Fe-C y Cr-C. En la Fig. 5.4 se muestran las curvas COOP para las interacciones C-metal y una vista esquemática de la zona de absorción del C. Como puede observarse, los enlaces C-metal son principalmente interacciones enlazantes y la mas mayor población de solapamiento (OP) corresponde a la interacción C-Ni ($C-Ni > C-Fe > C-Cr$).

Las ocupaciones orbitales electrónicas de los átomos metálicos vecinos al C, se modificaron después de la localización del C (ver Tabla 5.2). La población Ni 4s disminuye aproximadamente en un 18% cuando el C está presente. La población de Ni 4p disminuyó un 4%, mientras que la población Ni 3d disminuyó aproximadamente un 2%. Esto indica una participación mayoritaria del orbital Ni 4s en el enlace C-Ni. Por otro lado, la población Fe 4s disminuyó aproximadamente en un 17% cuando el C está presente (ver Tabla 5.2). La población Fe 4p disminuye aproximadamente en 40%, siendo los orbitales p_x y p_z los más afectados. La población del orbital Fe 3d disminuyeron alrededor del 11%. Esto indica una participación mayoritaria del orbital Fe 4p en el enlace C-Fe. En el caso del átomo de Cr vecino más cercano al C, la población de Cr 4s disminuyó aproximadamente un 14% y la contribución de la población Cr 4p disminuye 25%, presentando el orbital Cr 4 p_y la mayor participación en el enlace C-Cr, mientras que la población de Cr 3d disminuyó aproximadamente 5%.

Atomo	s	p _x	p _y	p _z	d _{x²-y²}	d _{z²}	d _{xy}	d _{xz}	d _{yz}
Ni	0.7783	0.3375	0.3562	0.3924	1.8784	1.7612	1.8789	1.8187	1.8065 ^a
	0.9482	0.3793	0.3785	0.3751	1.8824	1.8659	1.8803	1.9064	1.9007 ^b
Fe	0.5322	0.0295	0.0510	0.0353	1.1682	1.0740	1.0791	1.2523	1.1983 ^a
	0.6459	0.0601	0.0698	0.0623	1.3508	1.3382	1.3421	1.2143	1.2656 ^b
Cr	0.4739	0.0531	0.0240	0.0424	0.5106	0.6140	0.6483	0.5649	0.5541 ^a
	0.5497	0.0622	0.0406	0.0564	0.5473	0.6838	0.6781	0.5652	0.5567 ^b
C	1.3539	1.2067	1.1269	1.2272 ^a	-----	-----	-----	-----	-----

^a En el cluster Fe-Ni-Cr-C

^b En el cluster aislado Fe-Ni-Cr

Tabla 5.2 Ocupación Orbital electrónica para el C y sus átomos vecinos mas cercanos en la aleación.

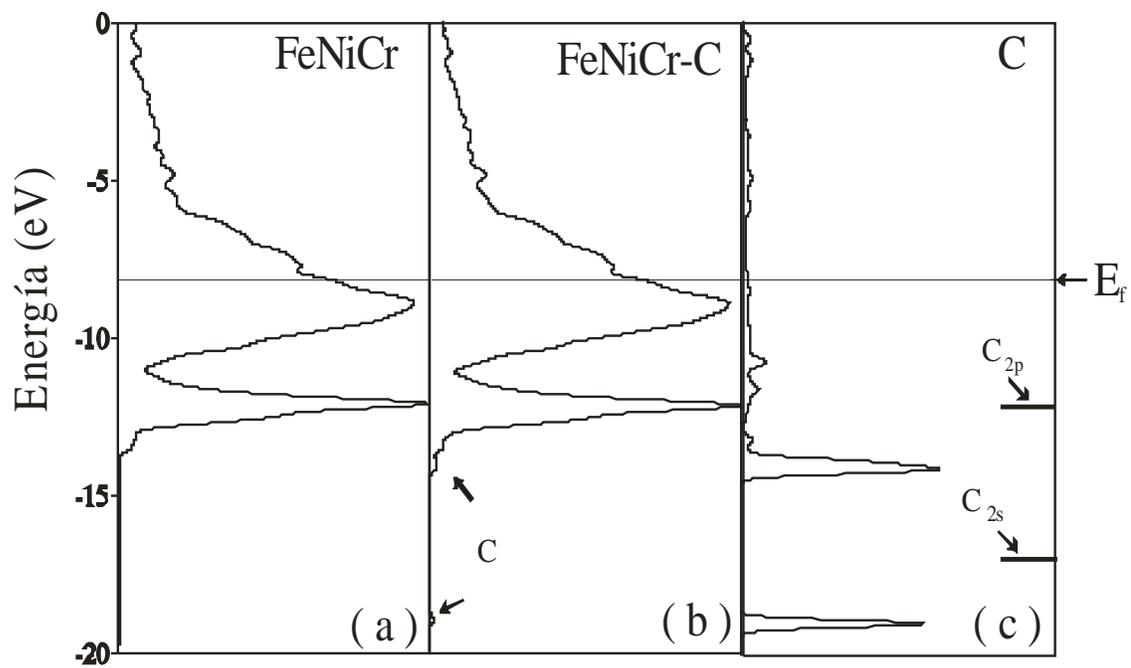


Figura 5.3. DOS total para cluster FeCrNi aislado (a), DOS total para cluster FeCrNi-C (b) y DOS proyectada para el átomo de C en el cluster FeCrNi-C (las líneas horizontales corresponden a los estados previos a la adsorción) (c).

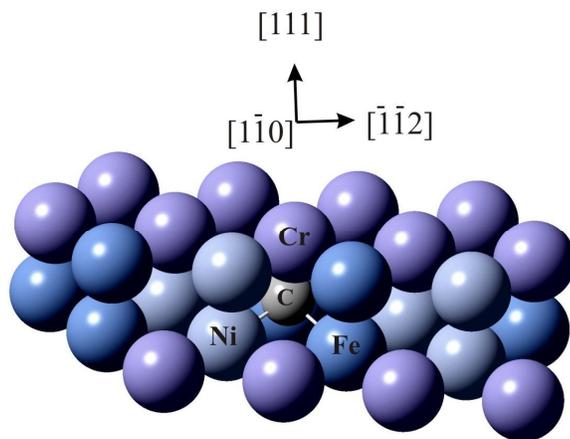
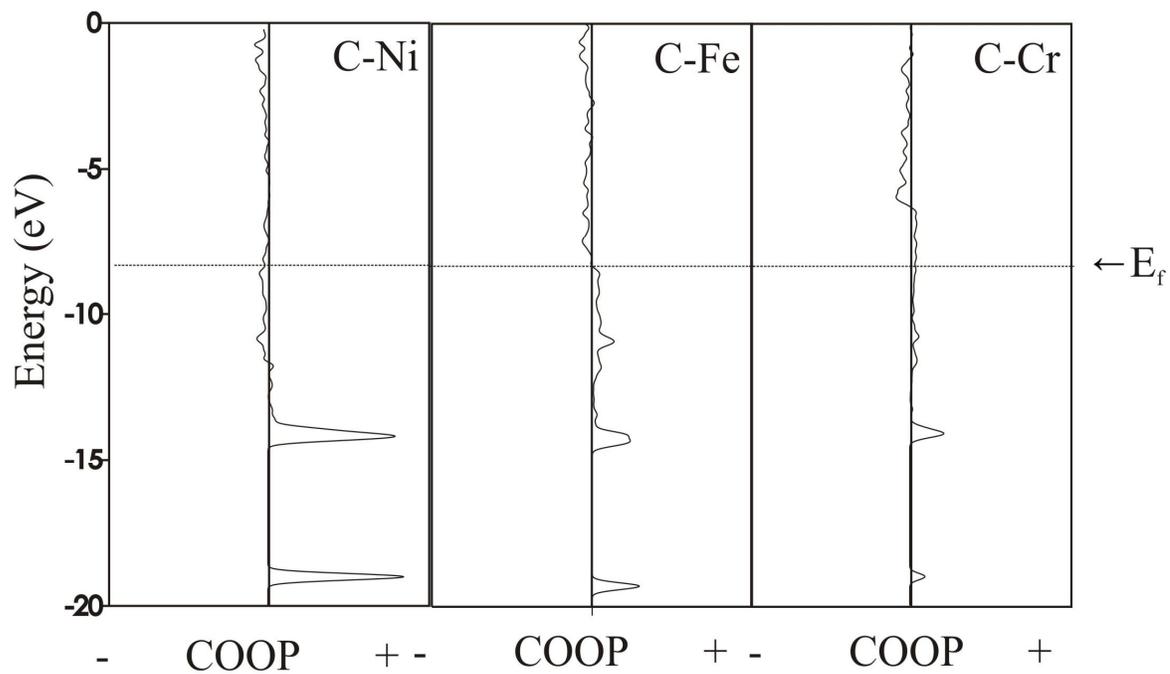


Figura 5.4. Curvas COOP para las interacciones C-Ni, C-Fe y C-Cr en el cluster FeNiCr-C y vista esquemática de la zona de adsorción del C.

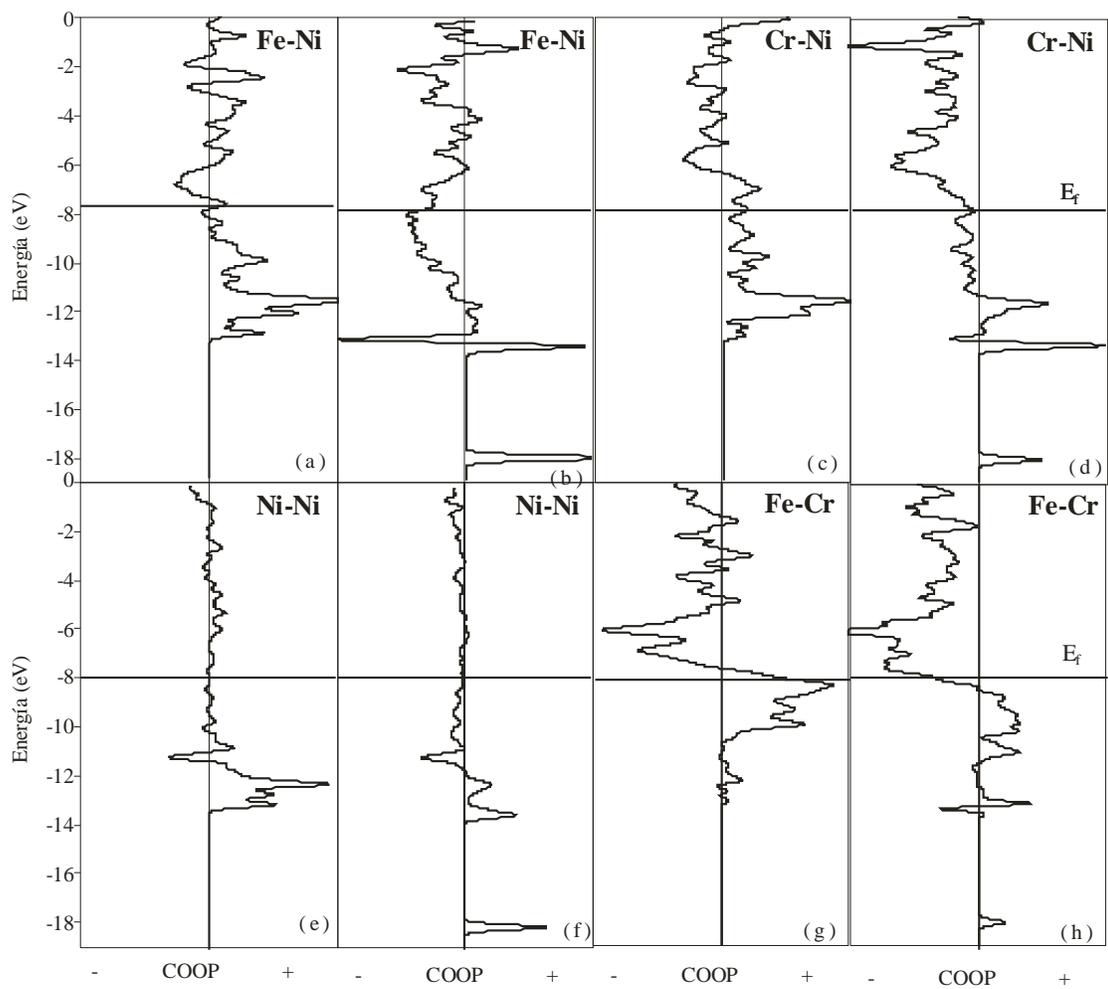


Figura 5.5. Curvas COOP para enlace Fe-Ni (a) antes y (b) después de la localización del C. Curvas COOP para enlace Cr-Ni (c) antes y (d) después de la localización del C. Curvas COOP para enlace Ni-Ni (e) antes y (f) después de la localización del C. Curvas COOP para enlace Fe-Cr (g) antes y (h) después de la localización del C.

Como se puede preveer, debido a las diferencias de electronegatividad el análisis de la población de Mulliken, se obtiene una carga parcial negativamente sobre el átomo de C, mientras se cargan positivamente en los átomos vecinos de Ni, Fe y Cr, lo cual indicó una transferencia de electrones al átomo de C desde los átomos metálicos vecinos mas cercanos. Observamos que la transferencia de electrones más importante corresponde al Fe.

La fuerza del enlace metálico se modifica después de la localización del C. Las uniones Fe-Ni, Cr-Ni, Ni-Ni y Cr-Fe vecinas más cercanas al átomo de C son las más afectadas, y sus OPs disminuyen un 85%, 75%, 69% y 64% respectivamente. Las fuerza de los enlaces Fe-Fe y Cr-Cr disminuyeron 9% y 1% respectivamente. La Fig.5.5 muestra las interacciones metal-metal, antes y después de la colocación del C. Podemos asociar la disminución del OP con el debilitamiento del enlace metálico, principalmente, como una consecuencia de las nuevas interacciones C-metal.

5.4 Conclusiones

En este capítulo se combina análisis de caracterización microestructural y modelización atomística para contribuir al entendimiento del mecanismo de corrosión bajo tensión de aleaciones de hierro-níquel-cromo expuestas a altas temperaturas.

Se compararon dos muestras de acero HK-40, el material virgen con una muestra obtenida de los tubos del horno de craqueo de una planta petroquímica después de 30.000 h de servicio a 800-1150 °C. En el material expuesto al servicio, se observaron carburos más grandes en la matriz austenítica comparando con los del material virgen, se observaron las

cavidades entre los granos y algunas microfisuras en los bordes de grano. Esto es indicativo de que el material puede presentar daño por *creep*.

Los cálculos teóricos colaboran a interpretar los cambios en la estructura electrónica de la aleación y el enlace químico, después del fenómeno de carburización. Se vieron afectadas las ocupaciones de los orbitales atómicos de los enlaces metálicos cercanos al átomo de C. Se presentaron cambios principalmente en los orbitales Ni 4s, Fe 4p y Cr 4p. Se observó una transferencia de electrones al átomo de C desde los átomos vecinos más cercanos de Ni, Fe y Cr. Las fuerzas del enlace Fe-Ni, Cr-Ni, Ni-Ni y Cr-Fe de los vecinos más cercanos al átomo de C son las más afectados.

El debilitamiento del enlace metálico es una consecuencia principalmente de las nuevas interacciones C-Ni, Fe-C y C-Cr. Esto podría relacionarse con la formación de carburos observada experimentalmente y la generación de microfisuras por debilitamiento del enlace metálico.

Referencias

- [1] U.Krupp, & H.J. Christ, J. Phase Equilib.Diffus, 26, 5, (2005).
- [2] N.K.Das, Ken Suzuki, K.Ogawa & Tetsuo Shoji, Corrosion Science. 5, 908, (2009).
- [3] J.D.Tucker, T.R.Allen, & D.Morgan, Ab Initio Defect Properties for Modeling Radiation-Induced Segregation in Fe-Ni-Cr Alloys, Proceedings of the 13th International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems, Whistler, BC Canada, August 19 – 23, (2007).
- [4] J.D.Tucker, R.Najafabadi, T.R.Allen & D.Morgan, Ab initio-based diffusion theory and tracer diffusion in Ni-Cr and Ni-Fe alloys, .J. Nucl Mater. 405, 216, (2009).
- [5] L. Toft & L. Marsden, Iron and Steel Institute 70, 276, (1961).
- [6] R. Yin, Materials at High Temperature 21,111, (2004).
- [7] Y.Nishiyama, Y.Sawaragi & N.Otsuka, Carburization Resistance of Fe-25mass%Cr-38%Ni-1.8Si-1.5%Mo Alloy in Laboratory CH₄-CO₂-H₂ Gas Environments At 1000-1150°C, Corrosion 2001, March 11 - 16, NACE International,(2001).
- [8] A. A. Kaya, P. Krauklis & D. J. Young. Mater. Charact. 49, 11, (2002).
- [9] A. Chauhan, M. Anwar, K. Montero, H. White & W. Si, J. Phase Equilib. Diffus. 27, 6,(2006).
- [10] M. Louthan, Optical Metallography, Department of Materials, Univ. of Virginia Polytechnics Institute,(1985).
- [11] B. Beeston, Electron Diffraction and optical diffraction techniques, North Holland Publishing Co, (1972).

- [12] S. Armengol González, Caracterización microestructural y mecánica de barreras térmicas por APS y EB-PVD degradadas por fatiga térmica y por contacto, proyecto de fin de carrera Ingeniería de Materiales, Universidad Politécnica de Cataluña, España,(2006).
- [13] ASTM Standards, Annual Book, Metallography Nondestructive Testing, Vol 03.03, Philadelphia, (1984).
- [14] J. C. Russ, Uses of the Electron Microscope in the Materials Science, ASTM, STP 480, Philadelphia, 214,(1970).
- [15] R. L. Lee, J. F. Kelly, Pract. Metallogr. 21, 27, (1984).
- [16] J. W. Harle, The Use of the Scanning Electron Microscope, Pergamon Press, (1972).
- [17] H. Mc Gannon, The Making and Treating of Steel, ASTM, 9th Ed. United Steel, 1220, (1971).
- [18] G. Landrum, W. Glassey, Yet Another Extended HuckelMolecular Orbital Package (YAeHMOP) Cornell University, Ithaca, NY, (2004).
- [19] R. Hoffmann & W. N. Lipscom, J. Chem. Phys. 36,2179, (1962).
- [20] R. Hoffmann, J. Chem. Phys. 39, 1397, (1963).
- [21] M. H. Whangbo, J. Amer. Chem. Soc. 100, 6093, (1978).
- [22] A. B. Anderson, J. Chem. Phys. 62, 1187, (1975).

CAPITULO VI

FRAGILIZACION POR HIDROGENO DE UNA ALEACION Fe-Cr-Ni: ANALISIS DE LOS PROCESOS FISICOS Y QUIMICOS EN LA ETAPA INICIAL DEL PROCESO DE CORROSION BAJO TENSION *

* Trabajo Publicado en Solid State Sciences 15 (2013) 137-141

Resumen

En este capítulo se estudió mediante el método de superposición atómica y deslocalización electrónica de orbitales moleculares (ASED-MO) la interacción de dos átomos de hidrógeno en una zona de una vacancia (V) de la aleación γ -Fe₅₅Cr₂₅Ni₂₀. Se determinó que las impurezas se sitúan y alinean a lo largo de la dirección $[1\bar{1}0]$ y con la vacancia, en el plano (111). Este comportamiento podría estar relacionado con una clusterización de vacancias lineales de hidrógeno, como un paso previo al inicio de la grieta. La estructura electrónica de los átomos de Fe, Cr y Ni cerca de la vacancia, se modifica después de la ubicación del hidrógeno. Las interacciones involucran esencialmente a los orbitales atómicos Fe 4p_x y Cr 4p_y. Así los orbitales metálicos 3d_{x²-y²}, 3d_{z²}, 3dz² y 3d_{xz} tienen también participación en las interacciones aleación-hidrógeno. La ubicación del hidrógeno produjo una transferencia de electrones a los átomos de H desde los átomos vecinos más cercanos Fe, Cr y Ni, la que contribuye a formar los nuevos enlaces metálicos H-metal. Se determinó que los enlaces metal-metal se debilitaron para dar

lugar a la formación de los nuevos pares de H-Fe, Cr-H, y H-Ni. De esta forma los átomos de Cr tienen un papel importante en el proceso de fragilización; los enlaces fuertes Cr-Fe, Cr-Cr y Cr-Ni son los más afectados, concluyendo que la interacción H-Cr tiene la mayor población de solapamiento. Una interacción H-H podría estar asociada con el precursor de la burbuja de hidrógeno, pero está lejos de ser un enlace típico de la molécula de H. Los procesos físicos y químicos citados en este capítulo juegan un papel clave en la posterior nucleación de la corrosión localizada tales como la iniciación de la corrosión bajo tensión.

6.1. Introducción

Desde hace tiempo se reconoce que la introducción de átomos de hidrógeno en aleaciones metálicas hace que el metal se transforme en quebradizo. La fragilidad se manifiesta a menudo por un aumento significativo de la rotura por tracción y la velocidad de endurecimiento por acritud y una reducción de la tensión a la rotura [1]. Debido a la importancia en ingeniería de este problema, una gran cantidad de investigaciones se han dedicado a la determinación de las condiciones en que se produce la fragilidad y en la cuantificación de sus efectos.

Se ha aplicado Dinámica Molecular y el método de átomo-embebido (EAM) al estudio de la fragilización intergranular por hidrógeno en las aleaciones de Ni-Cr-Fe. Las simulaciones sugieren que la susceptibilidad a la fragilización por hidrógeno está fuertemente ligada a la estructura de los bordes de grano. Los límites de grano, que poseen grandes huecos (*voids*) e irregularidades estructurales son afectados negativamente, mientras que los

límites de grano que carecen de estos defectos son más resistentes a la fragilización [2].

El inicio de la corrosión bajo tensión (SCC) se estudió en aleaciones ternarias FCC Fe-Cr-Ni a 288 °C por medio de dinámica molecular química cuántica. Este análisis mostró que los átomos de hierro y cromo segregan más rápidamente a la superficie que los átomos de níquel. El hidrógeno difundido se carga negativamente mediante la adopción de electrones de los átomos metálicos. Por consiguiente, el proceso debilita los enlaces metálicos. Este tipo de proceso de reacción puede tener lugar en el dominio molecular de un extremo de la grieta y por lo tanto desempeña un papel fundamental en la iniciación del proceso de SCC [3].

Ide y col observaron un pico de fricción interna debida al hidrógeno en aleaciones $Fe_{55}Cr_{45-x}Ni_x$ ($x=20-45$) y $Fe_{100-x}Ni_x$ ($x=35-100$). Estos autores emplearon un método de equilibrio gaseoso con el fin de cargar con hidrógeno las muestras de manera homogénea. En aleaciones $Fe_{55}Cr_{45-x}Ni_x$, la altura del pico incremento significativamente a medida que incrementaba el contenido de níquel, mientras que en aleaciones $Fe_{100-x}Ni_x$ la altura del pico no mostraron un cambio monótono frente al contenido creciente de níquel. En ambas aleaciones la altura del pico dependía en gran medida de la composición de la aleación [4].

Yamamoto utilizando la técnica de trazado con isótopos observó que los huecos microscópicos inducidos artificialmente en aleaciones Fe- Cr- Ni capturaban tritio. De esta forma el autor confirma la llamada Teoría de la Presión, que es una de las teorías citadas en la falla de las aleaciones FeNiCr [5].

La industria petroquímica ha utilizado desde principios de 1960 el acero fundido del tipo Ni 25% Cr-20% (acero tipo HK) en reformadores y hornos de pirolisis. Esta clase de acero sustituyó a las súperaleaciones tradicionales con una reducción de los costos y tiene propiedades similares bajo condiciones de creep, que es uno de los principales mecanismos de degradación que conducen a su falla en el servicio a temperaturas elevadas. Posteriormente se llevaron a cabo varios estudios para evaluar los cambios de fase durante el servicio y la influencia de estos cambios en los mecanismos de falla por deslizamiento [6,7]. En los años 80 se desarrollaron las aleaciones HP (25Cr/35Ni), que fueron modificadas mediante el uso de ciertos metales como el molibdeno, niobio, tungsteno, titanio. El problema que se ha encontrado con estos materiales es su grave fragilización en servicio. Un factor que puede influir en la capacidad de servicio de los reformadores es la deficiencia en el material en términos de las propiedades mecánicas de sus tubos, por defectos inherentes [8]. Es bien conocido que los defectos tales como las vacancias, actúan como trampas para el hidrógeno [9], sin embargo, se sabe muy poco acerca de los mecanismos por los cuales se produce la fragilización.

Con el fin de estudiar el problema en detalle, es útil el uso de técnicas de simulación computacional, con ellas se pueden investigar los eventos en una escala mucho más detallada que con las que se pueden alcanzar mediante las técnicas experimentales disponibles en la actualidad. Así mismo la simplificación mediante un modelo permite analizar los aspectos relevantes de la complejidad real. El análisis del clúster ternario Fe-Cr-Ni mediante el estudio computacional puede proporcionar un nivel importante de entendimiento de la iniciación de la corrosión bajo tensión SCC. El propósito de este estudio

computacional es investigar los procesos físicos y químicos en la etapa temprana de la iniciación de la fisura por corrosión bajo tensión (SCC) y así desarrollar un mejor entendimiento del fenómeno de fragilización por hidrógeno en aleaciones industriales $Fe_{55}Cr_{25}Ni_{20}$.

6.2. Método de cálculo y modelo

Se utilizó un cluster para simular una aleación de base de Fe, de tipo Ni 25% Cr-20%, con estructura sólida γ [10], que contiene 99 átomos de hierro, 45 átomos de Cr y 36 átomos de Ni distribuidos en cinco capas de planos de apilamiento (111). La geometría seleccionada para cada plano es un triángulo equilátero y el plano de referencia es el central, que contiene una vacancia. Los cálculos se realizaron con el método ASED-MO (superposición atómica y deslocalización electrónica del orbital molecular) [11-15]. Los valores de la energía adiabática total se calculan como la diferencia entre la energía electrónica (E) del sistema cuando el átomo H está a una distancia finita dentro del material y la misma energía que cuando el átomo está muy lejos de la superficie sólida. La "energía secuencial de absorción de hidrógeno" se puede expresar como:

$$\Delta E_{total} = E(FeCrNi + H_n) - E(FeCrNi + H_{n-1}) - E(H)$$

Donde n es el número de hidrógenos, con n = 1 o 2.

El análisis de los resultados teóricos se realizó a partir de las curvas de energía de contorno, que cubren todo el plano (111) con pasos de 0.05 \AA . Después de determinar la posición más estable de los átomos de H en el interior del clúster $\text{Fe}_{55}\text{Cr}_{25}\text{Ni}_{20}$ se calculó la estructura electrónica. Se analizó el cambio en las poblaciones atómicas y los orbitales de los nuevos enlaces químicos. Para entender las interacciones entre los átomos se utilizó el concepto de curvas COOP.

6.3. Resultados y discusión

En un sistema de absorción secuencial en el cluster $\text{Fe}_{55}\text{Cr}_{25}\text{Ni}_{20}$, pudieron localizarse hasta dos hidrógenos. Las posiciones de menor energía resultan ser la zona próxima a la vacancia (V). La Fig. 6.1 presenta una vista esquemática de la zona de adsorción de H. Las distancias mínimas de V-H son 1.34 \AA para H_I y 1.25 \AA para H_{II} . La Fig. 6.2 muestra las curvas de nivel de energía correspondientes a la energía para el complejo vacancia –hidrógenos (VH_2). Podemos ver los átomos de H alineados a lo largo de la dirección $[\bar{1}10]$ y con la vacancia, en el plano (111). Este comportamiento puede estar relacionado con la facilidad de captura de hidrógeno, y por otra parte, la formación de una sección lineal de clusterización vacancia-hidrogeno, como un precursor de la iniciación de grietas.

Tateyama y col. investigaron el efecto del hidrógeno en la clusterización de vacancias en BCC Fe [16]. Los complejos VH_2 tienden a favorecer a grupos de vacancias a lo largo de la dirección $\langle 111 \rangle$ y también a lo largo de de planos $\{110\}$ o $\{100\}$.

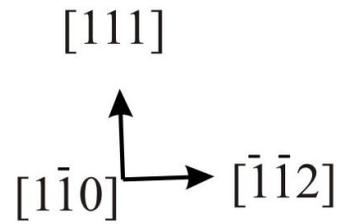
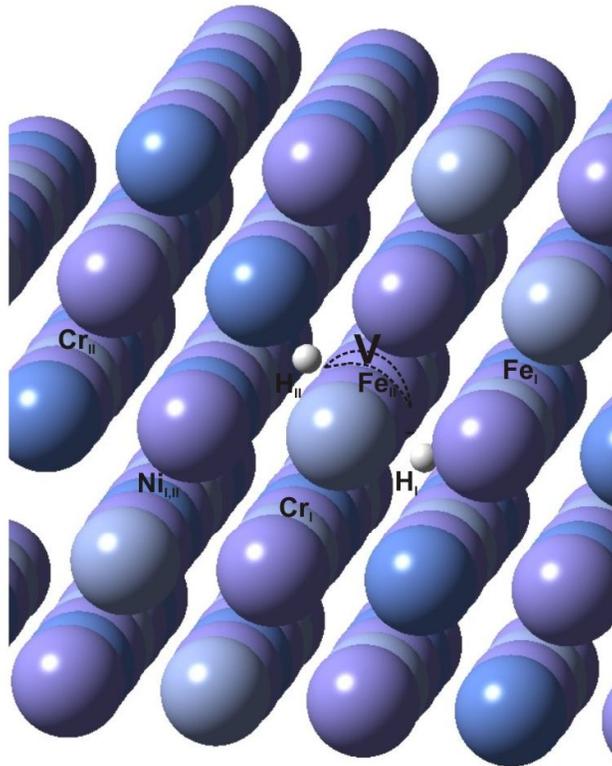


Figura 6.1. Vista esquemática de la localización del átomo de H en la zona de la vacancia en la aleación $\text{Fe}_{55}\text{Cr}_{25}\text{Ni}_{20}$.

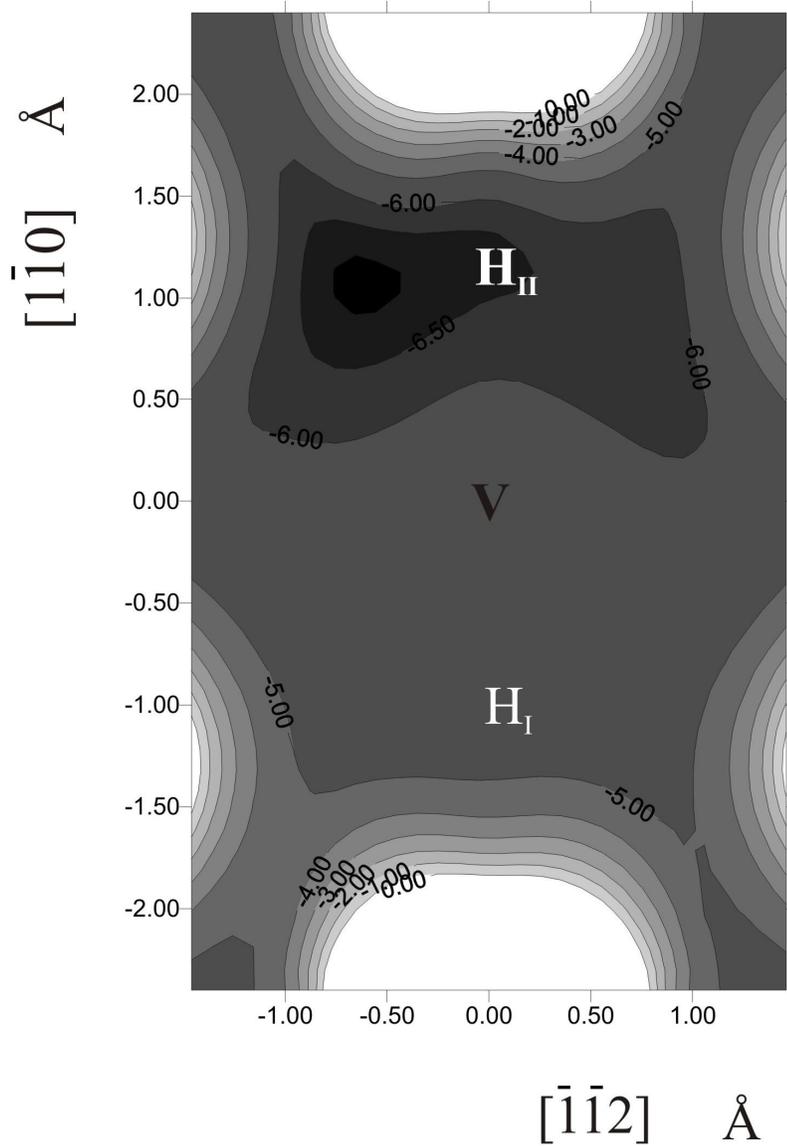


Figura 6.2. Líneas de nivel correspondientes a la energía (eV) para el sistema Fe Cr Ni -H-H en la zona de la vacancia (V).

Los autores señalan las consecuencias en los fenómenos de fragilización por H que tienen las actividades de vacancias de hidrógeno. Los grupos $\{110\}$ en el cluster son la primera evidencia teórica razonable de la evolución de fisuras observadas experimentalmente a lo largo de los planos de deslizamiento de metales BCC. En un estudio anterior, hemos demostrado que el complejo VH_4 es probable que favorezca a las agrupaciones a lo largo de la línea de dirección $[\bar{1}\bar{1}2]$ en el plano (111) de la aleación FCC de Fe-Ni [17]. Estos patrones repetitivos muestran que la clusterización vacancia-hidrógeno puede tener un efecto significativo en la iniciación de una grieta.

La Figura 6.3 (a) muestra la DOS correspondiente para el cluster aislado $Fe_{55}Cr_{25}Ni_{20}$. Los estados d de la aleación forman una banda a partir de -14 eV y con un ancho de banda de 8 eV, mientras que los estados s y p están dispersos y penetran en la banda d . La Figura. 6.3 (b) muestra el cluster $Fe_{55}Cr_{25}Ni_{20}$ después de la ubicación de los átomos de H. Podemos ver la posición de los estados del H después de la adsorción. La pequeña contribución del H para la DOS es debido a su baja concentración. Una vista ampliada de estados del H se puede ver en la Fig.6.3 (c). El H proyectado en la gráfica DOS muestra el H situado profundamente en estados con valores más bajos de energía que confirman la favorable interacción vacancia-hidrógeno. La energía de Fermi (E_f) es -8.22 eV y cambia ligeramente con respecto al cluster aislado. El átomo H_I (H_{II}) se encuentra localizado cerca de átomos de Fe, Ni y Cr a distancias de 2.22 Å, 2.95 Å y 1.62 Å (2.28 Å, 2.78 Å y 1,56 Å, respectivamente). Como consecuencia de esto se formaran las interacciones entre H-Fe, H-Ni y H-Cr.

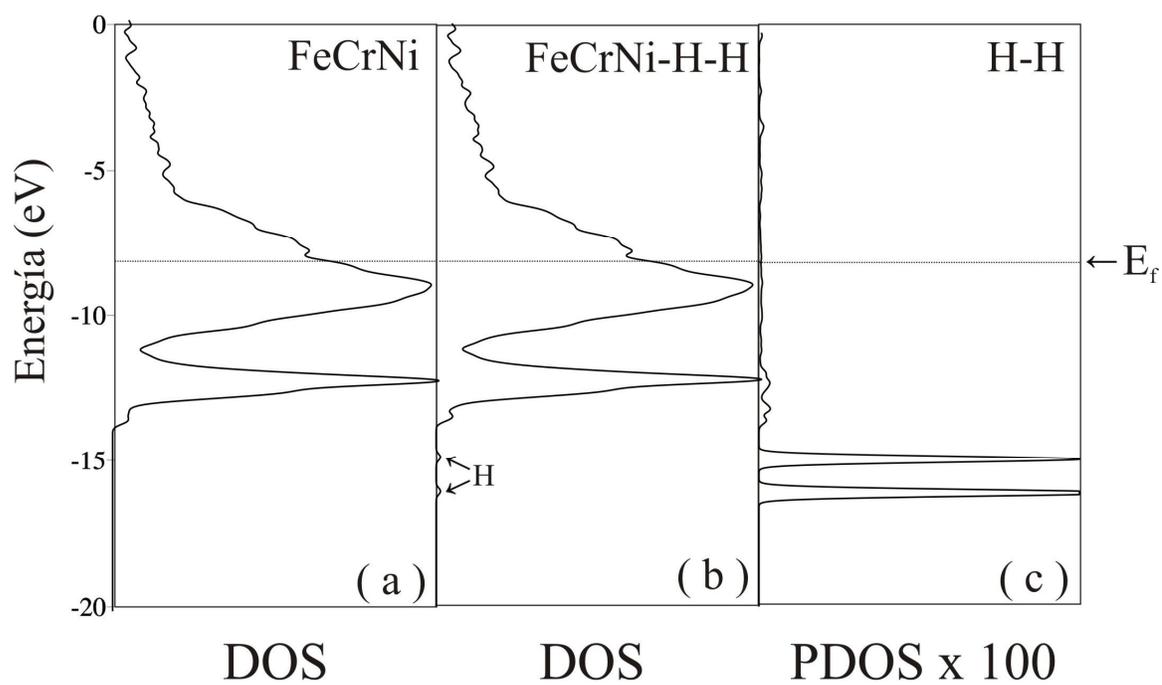


Figura 6.3. (a) DOS total para el cluster $\text{Fe}_{55}\text{Cr}_{25}\text{Ni}_{20}$ aislado, (b) DOS total para cluster $\text{Fe}_{55}\text{Cr}_{25}\text{Ni}_{20}\text{-H-H}$ y (c) DOS proyectada para los átomos de H en el cluster $\text{Fe}_{55}\text{Cr}_{25}\text{Ni}_{20}\text{-H-H}$.

Las poblaciones de solapamiento (OPs) de H-Fe son 0.082 (para H_I-Fe_I) y 0.053 (para $H_{II}-Fe_{II}$), mientras que las OPs H-Ni son 0,012 (para $H_I-Ni_{I,II}$) y 0.027 (para $H_{II}-Ni_{I,II}$); finalmente, los OPs H-Cr son 0.297 (para H_I-Cr_I) y 0.348 (para $H_{II}-Cr_{II}$), respectivamente (las referencias de la numeración de los átomos se muestra en la Figura 6.1). Las curvas COOP para las interacciones H-metal se muestran en la Figura 6.4. Como se muestra, las interacciones H-metal son principalmente enlazantes y el mayor OP H-metal corresponde a la interacción H-Cr ($H-Cr > H-Fe > H-Ni$).

El hidrógeno induce cambios locales en los estados electrónicos de la aleación $Fe_{55}Cr_{25}Ni_{20}$ debido a las diferentes afinidades con los componentes metálicos. Las ocupaciones de los orbitales atómicos del H vecino más cercano a los átomos metálicos se modifican después de la adsorción de H, estas densidades electrónicas se resumen en la Tabla 6.1. Para los átomos vecinos de Fe, los cambios más importantes se observan en el orbital Fe $4p_x$ cuya población disminuye cerca del 26% cuando el H está presente. La contribución de la población Fe $4s$ disminuye aproximadamente 5%, mientras que las poblaciones Fe $4p_y$, $4p_z$ y $3d_{x^2-y^2}$ disminuyen entre 2-4%. Para los átomos vecinos de Cr, los cambios más importantes se observan en los orbitales Cr $4s$, $4p_y$, $4p_z$ cuyas poblaciones disminuyen aproximadamente un 13%, y aumentan entre 39% y 18% respectivamente, cuando el H se adsorbe. La contribución de la población Cr $3d_{x^2-y^2}$ aumenta aproximadamente un 11%, mientras que poblaciones Cr $3d_z^2$ y $3d_{xz}$ crecen alrededor del 7%.

En el caso de los vecinos de Ni más cercanos a los átomos de hidrógeno, la población de Ni $4p_z$ disminuye aproximadamente un 7%.

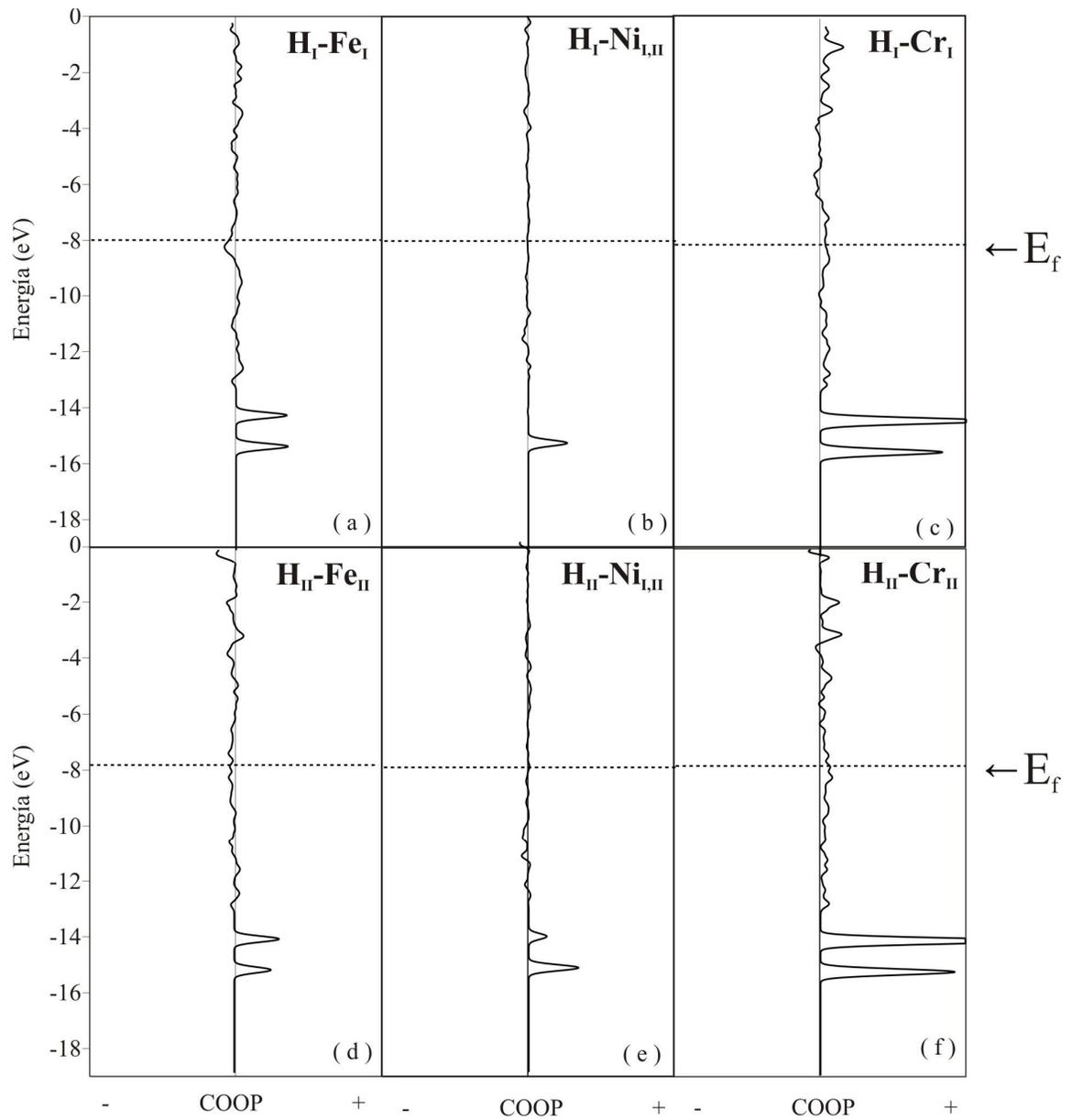


Figura 6.4. Curvas COOP para las interacciones H-metal en el cluster $Fe_{55}Cr_{25}Ni_{20}-H-H$.

Atomo	s	p _x	p _y	p _z	d _{x²-y²}	d _{z²}	d _{xy}	d _{xz}	d _{yz}
H _I	1.3588 ^a								
H _{II}	1.3627 ^a								
Fe _I	0.6565	0.0595	0.0766	0.0748	1.3054	1.3261	1.4035	1.3187	1.2532 ^a
	0.6922	0.0808	0.0779	0.0765	1.3659	1.3390	1.3952	1.3464	1.2655 ^b
Fe _{II}	0.6614	0.0633	0.0732	0.0798	1.3482	1.3264	1.3933	1.3640	1.2739 ^a
	0.6972	0.0856	0.0749	0.0823	1.3869	1.3416	1.3838	1.3617	1.2815 ^b
Cr _I	0.5090	0.0668	0.0534	0.0753	0.5410	0.6829	0.6916	0.5959	0.5633 ^a
	0.5784	0.0662	0.0520	0.0637	0.5448	0.7271	0.6919	0.5576	0.5448 ^b
Cr _{II}	0.4986	0.0602	0.0739	0.0496	0.5551	0.6639	0.7199	0.5331	0.4987 ^a
	0.5739	0.0600	0.0530	0.0453	0.4969	0.6595	0.7235	0.5355	0.5256 ^b
Ni _{I,II}	0.9465	0.3757	0.3726	0.3503	1.8834	1.8780	1.8912	1.9253	1.9224 ^a
	0.9621	0.3795	0.3822	0.3764	1.8836	1.8747	1.8878	1.9257	1.9197 ^b

^a después de la localización del átomo de H
^b antes de la localización del átomo de H

Tabla 6.1 Ocupación orbital electrónica de los átomos que participan en las interacciones.

La contribución del resto de las poblaciones orbitales del Ni disminuyen menos del 3%.

Los resultados indican una participación mayoritaria de orbitales del Cr y del Fe en los enlaces hidrógenos-aleación. Como se predijo por las diferencias de electronegatividad, el análisis de población Mulliken trae una carga parcial negativa sobre los átomos de H mientras que se localiza la carga positiva en las cercanías de los átomos vecinos de Fe, Cr y Ni, lo que indica una transferencia de electrones al átomo de H de los átomos metálicos vecinos más cercanos. Se observó la transferencia de electrones más importante corresponde a los átomos de Fe vecinos más cercanos. El proceso de transferencia de electrones ayuda a formar los nuevos enlaces H-metal. Como se ha indicado en los párrafos anteriores, los grupos vacancias-hidrogeno se presentan como un precursor de la iniciación de la grieta. Las reacciones de H-metal, pueden tener lugar en el dominio de un extremo de la fisura y por lo tanto actuar como componente fundamental en la iniciación del proceso de corrosión bajo tensión (SCC).

La fuerza de los enlaces metálicos se modifica después de la ubicación del H. Los enlaces Fe-Ni, Cr-Fe, Cr-Ni, Fe-Fe, Cr-Cr y Ni-Ni, vecinos más cercanos a los átomos de H están afectados, sus OP disminuyen 0.4%, 25%, 11%, 3%, 28 % y 0,1%, respectivamente. Como podemos ver, los enlaces vecinos Cr-Cr, Cr-Fe y Cr-Ni son los más afectados después de la ubicación del H. La Figura 6.5 muestra las interacciones Cr-metal, antes y después de la adsorción de H. Se observa una disminución de la OP que está asociada con el debilitamiento del enlace metálico.

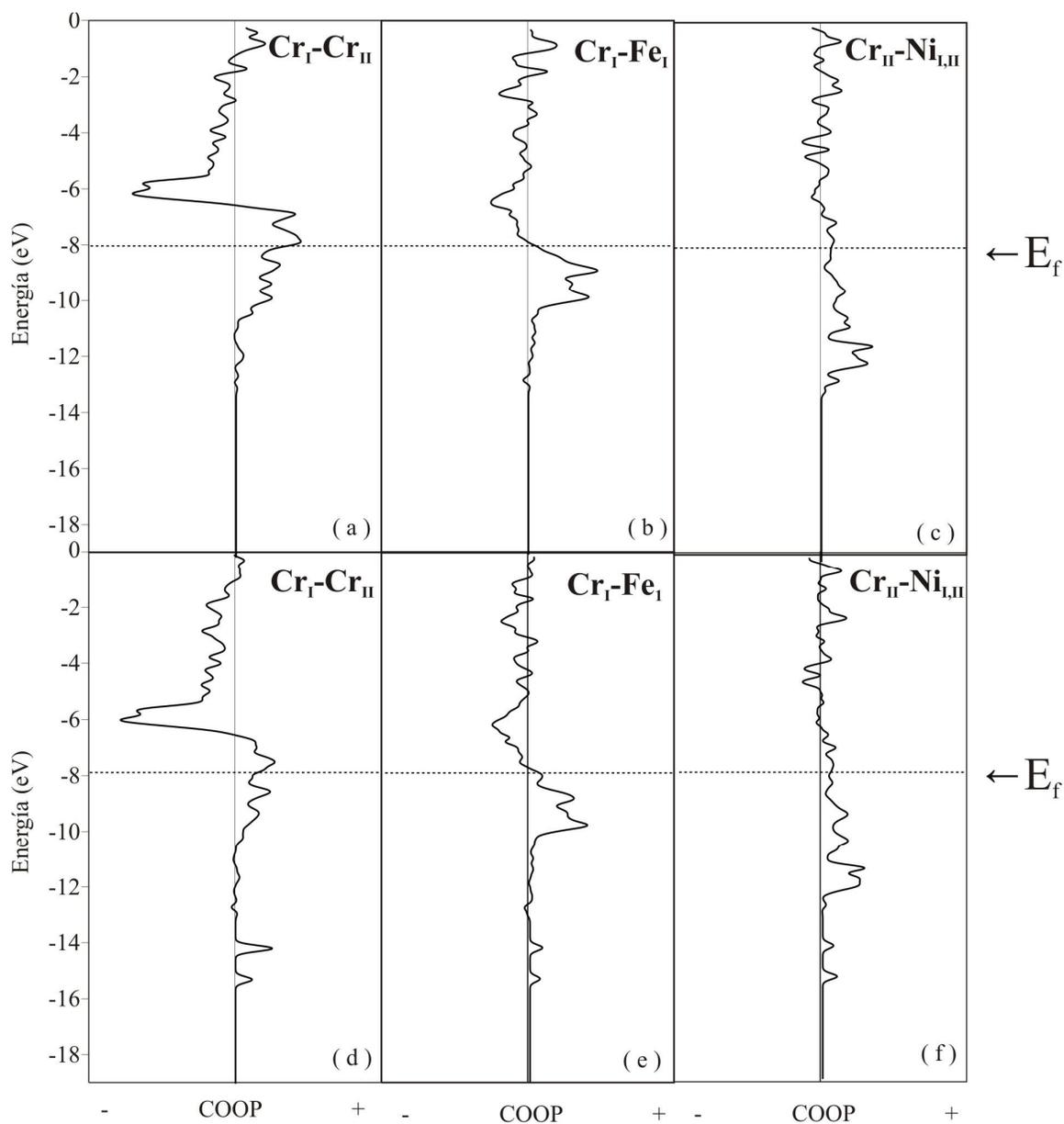


Figura 6.5. Curvas COOP para la interacción Cr-Cr,(a) antes y (d) después de la adsorción de H. Curvas COOP para la interacción Cr-Fe,(b) antes y (e) después de la adsorción de H. Curvas COOP para la interacción Cr-Ni,(c) antes y (f) después de la adsorción de H.

El mecanismo de fragilización se potencia al formarse enlaces entre los metales y los átomos de H; y debilitando los enlaces metal-metal hasta su eventual ruptura. Este proceso juega un papel importante en la posterior nucleación de la corrosión localizada.

A partir del presente estudio, se puede concluir que los átomos de Cr tienen un papel importante en las interacciones de H-metal debido a la OP más alta para la interacción H-Cr y, por otro lado, los enlaces Cr-metal son los más afectados después de la adsorción de H.

Se ha reportado en la literatura que la adición de hidrógeno tiene un marcado efecto en las propiedades mecánicas de las aleaciones de alto contenido de Cr [18]. El cromo puede tener dos efectos: 1) puede aumentar la tensión requerida para iniciar huecos, y 2) puede aumentar la tensión requerida para coalescer los huecos. Dado que la deformación de falla es mucho mayor en las aleaciones de alto contenido de Cr, parece que la nucleación de microporos y/o procesos de crecimiento se presenta en las altas deformaciones con el aumento del contenido de cromo. Se observó un máximo en la fragilización con un contenido de Cr superior al 25%, donde se redujo el alargamiento del 53% al 14%. Otro efecto de los elementos de aleación es alterar la energía de falla de apilamiento, que a su vez repercute en el modo de deformación. La pérdida de ductilidad parece estar inversamente relacionada con la energía de falla de apilamiento. Un máximo en la fragilización se observó en aleaciones con 26% de Cr que coincidió con el mínimo en la energía de falla de apilamiento [19, 20]. Por otra parte, si bien el mecanismo de decohesión o el de nucleación de los huecos son importantes, entonces debería ser importante la resistencia a la fluencia [21, 22]. Un aumento en la tensión de

fluencia incrementó el esfuerzo local en una partícula y permitió la decohesión a una deformación más baja. Esto es consistente con el cambio en el comportamiento de endurecimiento por deformación observada en estas aleaciones como una función de la concentración de cromo [18]. El aumento del contenido de cromo de la aleación aumentó la solubilidad del hidrógeno en los contenidos superiores al 15% de cromo. Los ensayos que se realizaron para determinar el porcentaje de reducción en el área de aleaciones de 6% y 15% de Cr con la misma concentración de hidrógeno, mostraron que la aleación con 15% de Cr se fragiliza más [18].

Los efectos de fragilización por hidrógeno pueden observarse como el desarrollo de la iniciación y/o la propagación de grietas con daños por el hidrógeno inducido, tales como ampollas superficiales y grietas o huecos internos [23]. Es posible especular que cualquier material puede fragilizarse por un efecto de presión si aparecen burbujas de hidrógeno molecular y este estado se mantiene sin cambios hasta la fuga de las burbujas [24].

En este estudio, se evidencia cierta asociación H-H en el cluster $\text{Fe}_{55}\text{Cr}_{25}\text{Ni}_{20}$. La curva COOP correspondiente a las interacciones H-H se muestra en la Figura 6.6. Esta curva presenta picos enlazantes y antienlazantes por debajo de E_f . La integración hasta el nivel de Fermi da la OP total para la unión H-H en el cluster. Podemos indicar que la interacción H-H ocurre a una distancia de 2.59 Å con un valor de OP de 0.004. De acuerdo con la literatura, un enlace químico típico para H_2 molecular ocurre a una distancia interatómica de 0.74 Å.

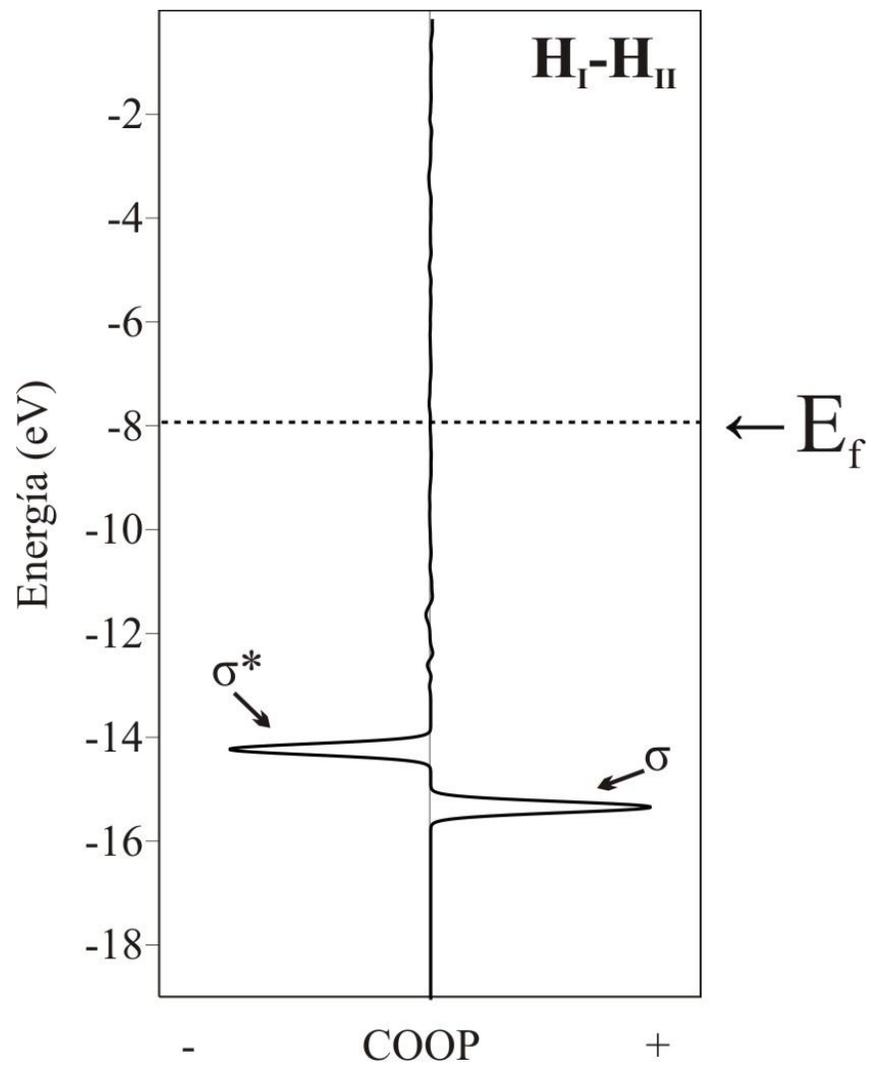


Figura 6.6. Curvas COOP para la interacción H-H en el cluster $Fe_{55}Cr_{25}Ni_{20}$ -H-H

Dentro de la aproximación ASED-MO en el vacío, el OP H-H a la distancia de 0.74 Å es de 0.15. Como podemos ver, la distancia H-H en el cluster $\text{Fe}_{55}\text{Cr}_{25}\text{Ni}_{20}$ es mucho más grande y el OP es más pequeño que el correspondiente a la molécula de H_2 en el vacío. Así se concluye que la formación de un enlace de H-H no se evidencia dentro de la vacancia de H con los componentes metálicos del cluster $\text{Fe}_{55}\text{Cr}_{25}\text{Ni}_{20}$.

6.4 Conclusiones

Los cálculos teóricos contribuyen a interpretar los cambios en la estructura electrónica del cluster $\text{Fe}_{55}\text{Cr}_{25}\text{Ni}_{20}$ y la unión química después de la adsorción de H para un mejor entendimiento del fenómeno fragilización por H por un mecanismo de decohesión de las aleaciones de hierro-cromo-níquel.

Los átomos de H están atrapados en la zona de la vacancia del cluster $\gamma\text{-Fe}_{55}\text{Cr}_{25}\text{Ni}_{20}$. Las impurezas están situadas y alineadas a lo largo de la dirección $[\bar{1}\bar{1}0]$ y con la vacancia, en el plano (111). Este comportamiento puede estar relacionado con la facilidad de atrapar hidrógeno y formar un agrupamiento o complejo lineal vacancia-hidrógenos, y ser un precursor en la iniciación de la grieta.

Se observa una transferencia de carga a los átomos de H desde los átomos vecinos más cercanos de Fe, Cr y Ni. El proceso de transferencia de electrones ayuda a formar los nuevos enlaces H-metal. La ocupación de los orbitales atómicos de los enlaces metálicos cerca de los átomos de H se ven afectadas. Los cambios se presentan principalmente en los orbitales Cr $4p_y$ y Fe $4p_x$. Los orbitales metálicos $3d_{x^2-y^2}$, $3d_z^2$ y $3d_{xz}$ tienen también participación en las interacciones hidrógeno-metal.

La fuerza de los enlaces metálicos vecinos más próximos a los átomos de H disminuye. Los átomos de Cr tienen un papel importante en el proceso de fragilización, la OP H-Cr es la más alta y los enlaces Cr-metal son los más afectados después de la adsorción de H.

Hemos encontrado una débil interacción H-H que podría estar asociada con el precursor de una burbuja de hidrógeno (si el tamaño del *void* fuera mayor), pero que está muy lejos de tener la naturaleza de un enlace químico en la molécula de H₂ en vacío.

El mecanismo de fragilización se potencia al formarse enlaces entre los metales y los átomos de H, lo que debilita los enlaces de metal-metal.

Estos procesos pueden tener un rol clave en la posterior nucleación de la corrosión localizada tanto como el inicio de la corrosión bajo tensión (SCC).

Referencias

- [1] T. Boniszewski, G. C. Smith, *Acta Metall.* 11,165, (1963).
- [2] R. W. Smith, G. S. Was, *Phys. Rev. B* 40,322, (1989).
- [3] N. K. Das, K. Suzuki, K. Ogawa, T. Shoji, *Corros. Sci.* 51,908, (2009).
- [4] N. Ide, T. Naito, S. Asano, *Jpn. J. Appl. Phys.* 44,8088, (2005).
- [5] S. Yamamoto, *Mater. Trans.* 45,2647, (2004).
- [6] L. H. de Almeida, A. Freitas Ribeiro, I. Le May, *Mater. Charact.* 49,219, (2003).
- [7] N. Sukumaran, *Hydrocarbon Processing* 80, 1, (2001).
- [8] A. K. Ray, S. K. Sinha, Y. N. Tiwari, J. Swaminathan, G. Das, S. Chaudhuri, R. Singh, *Eng. Fail. Anal.* 10,351, (2003).
- [9] S. Simonetti, C. Pistonesi, G. Brizuela, A. Juan, *J. Phys. Chem. Solids.* 66, 1240, (2005).
- [10] J. Tomiska, *J. Alloy Compd.* 379,176, (2004).
- [11] R. Hoffmann, W. N. Lipscom, *J. Chem. Phys.* 36,2179, (1962).
- [12] R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.* 39, 1397, (1963).
- [13] M. H. Whangbo, *J. Amer. Chem. Soc.* 100, 6093, (1978).
- [14] A. B. Anderson, *J. Chem. Phys.* 62, 1187, (1975).
- [15] G. Landrum, W. Glassey, *Yet Another Extended Huckel Molecular Orbital Package (YAeHMOP)* Cornell University, Ithaca, NY, (2004).
- [16] Y. Tateyama, T. Ohno, *Phys. Rev. B.* 67,174105, (2003).
- [17] S. Simonetti, G. Brizuela, A. Juan, *Molecular Physics* 108,79, (2010).

- [18] D.M. Symons, Metall Mater Trans 28A, 655,(1997).
- [19] A. W. Thompson, M. Bernstein, Advances in Corrosion Science and Technoloav, Vol. 7, Eds. M. G. Fontana and R. W. Staehle, Plenum Publishing,(1980).
- [20] P. C. J. Gallagher, Metal. Trans. 1, 2429, (1970).
- [21] E. A. Steigerwald, F. W. Schaller, A. R. Troiano, Trans. AIME 218 ,832, (1960).
- [22] W. M. Garrison, N. R. Moody, J. Phys. Chem. Solids 48, 1035,(1987).
- [23] I.M. Bernstein, A.W. Thompson, Hydrogen Embrittlement of Steels, Encyclopedia of Materials Science and Engineering, M.B. Bever, Editor, Pergamon Press, 2241, (1988).
- [24] S. Nakahara, Y. Okinaka, Acta Metall., 31,713, (1983).

CAPITULO VII

CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

1) Los cambios producidos en el acero 1.25Cr 1Mo 0.25V luego de servicio demuestran la presencia de carburos con mayor contenido de Cr y Mo. Los cálculos teóricos indican que el carbono es el causante de un debilitamiento importante en el enlace Fe-Fe.

2) La adsorción de la molécula de CO sobre una superficie FeNi(111) detecta interacciones Ni-C y Fe-C y el debilitamiento del enlace metálico.

3) En los aceros HK-40 envejecidos se detecta mayor cantidad de carburos, cavidades y microfisuras en bordes de granos. Los cálculos teóricos realizados indican la transferencia de carga al C, el debilitamiento del enlace metálico y la formación de enlaces C-Ni, Fe-C y C-Cr.

4) La interacción del H con un cluster $Fe_{55}Cr_{25}Ni_{20}$ con vacancia, indica el atrapamiento del H en la zona de la vacancia, la acumulación lineal de H y la participación de átomos de Cr en el proceso de fragilización. Además se encontró una interacción H-H que podría asociarse a precursores de H_2 y SCC.

Los modelos utilizados, construidos sobre la base de información experimental permitieron desagregar efectos al lograr la simplificación de los

materiales reales. Resulta promisorio que a partir de los estudios realizados en esta tesis se puedan conformar modelos mas sofisticados que incorporen información mecano cuántica a modelos de medio continuo para la simulación de procesos de creep en forma completa y procesos de fragilización por hidrógeno y por decohesión.

CAPITULO VIII

Resultados publicados y presentados de esta Tesis:

8.1 Trabajos publicados en revistas SCI o equivalentes (con referato)

1. Study of the 1.25Cr-1Mo-0.25V steel microstructure after a carburization phenomenon

S. Simonetti, C. Lanz, G. Brizuela, A. Juan
Mat. Sci. and Eng. A 527 (2010) 5755-5760.

2. Carbon monoxide adsorption on a nickel iron surface: bonding and electronic structure computational study

G. Canto, L. Dzib, C. Lanz, A. Juan, G. Brizuela, S. Simonetti
Molecular Physics 110 (2011) 113-120.

3. Internal carburization of an industrial alloy: experimental and computational study

S. Simonetti, C. Lanz, G. Brizuela, A. Juan
Molecular Simulation (en prensa) (2012)

4. Hydrogen embrittlement of a Fe-Cr-Ni alloy: analysis of the physical and chemical processes in the early stage of stress corrosion cracking initiation

S. Simonetti, C. Lanz, G. Brizuela, A. Juan
Solid State Sciences (en prensa) (2012).

8.2 Trabajos publicados en Congresos (con referato)

1. Carburización de aleaciones bi-metálicas: estudio de la adsorción de monóxido de carbono

G. Canto, C. Lanz, G. Brizuela, A. Juan, S. Simonetti
Reunión Nacional de la Asociación Física Argentina, Malargüe, Argentina,
28 de agosto - 3 de septiembre de 2010.

2. Estudio teórico-experimental de los cambios microestructurales de un acero en servicio

C. Lanz, F. Rey Saravia, G. Brizuela, A. Juan, S. Simonetti
Reunión Nacional de la Asociación Física Argentina, Malargüe, Argentina,
28 de agosto - 3 de septiembre de 2010.

- 3. Carburización de un acero: estudio de la microestructura**
S. Simonetti, C. Lanz, G. Brizuela y A. Juan
Segundo Congreso Argentino de Ingeniería Mecánica CAIM 2010, San
Juan, Argentina, 16-19 de noviembre de 2010.

- 4. Estudio de la microestructura del acero 1.25Cr-1Mo-0.25V en servicio**
S. Simonetti, C. Lanz, F. Rey Saravia, G. Brizuela, A. Juan
XII Simposio y X Congreso de la Sociedad Cubana de Física, La Habana,
Cuba, 7-11 de Marzo de 2011.

- 5. Carbides of the ex-service 1.25Cr-1Mo-0.25V steel: experimental and computational studies**
S. Simonetti, C. Lanz, G. Brizuela, A. Juan
VI Congreso Internacional de Materiales, Bogotá, Colombia, 27-30 de
Noviembre de 2011.

- 6. Carburization of iron-nickel-chromium alloys: experimental-computational study**
C. Lanz, A. A. Juan, G. Brizuela, S. Simonetti
10th International Conference Solid State Chemistry, Pardubice, República
Checa, 10-14 de Junio de 2012.

- 7. Theoretical study of H adsorption on FeNi(111) surface**
C. Lanz, J. Marchetti, G. Brizuela, S. Simonetti
The Energy & Materials Research Conference – EMR2012, Malaga,
España, 20-22 Junio de 2012.

- 8. Estudio teórico de la adsorción de Hidrogeno sobre una superficie FeNi(111)**
C. Lanz, J. Marchetti, G. Brizuela, S. Simonetti
Reunión Nacional de la Asociación Física Argentina, Villa Carlos Paz-
Córdoba, Argentina, 25-28 de septiembre de 2012.

- 9. Adsorción de monóxido de carbono en superficie hierro níquel. Estudio computacional de la estructura electrónica y el enlace químico**
S. Simonetti, C. Lanz, G. Canto, G. Brizuela y A. Juan
Tercer Congreso Argentino de Ingeniería Mecánica CAIM 2012, Buenos
Aires, Argentina, 2-5 de octubre de 2012.

10. In service carburization of HK-40 furnace tubes: experimental and computational study

C. Lanz, G. Brizuela, S. Simonetti

VII Congreso Cubano de Ingeniería Mecánica y Metalúrgica - CCIM 2012,
La Habana, Cuba, 26-30 de noviembre del 2012.