

ENERGÍA DE ATRAPAMIENTO DE H EN UN ACERO DE BAJO CONTENIDO DE C

T. De Paiva Coelho jr[‡], V. P. Ramunni^{†*}

[‡] CEFETES, Av. Vitória 1729, 291101-040, Jucutuquara, Vitória, ES, Brasil.

[†] CNEA-CAC / CONICET, Av. General Paz 1499, CP: 1650, San Martín, Prov. de Buenos Aires, Argentina.

* e-mail: vpram@cnea.gov.ar

Técnicas de efusión gaseosa y de permeación electroquímicas combinadas con modelos teóricos son empleadas en este trabajo para estudiar la difusión del Hidrógeno (H) en aceros con bajos contenidos de carbono. Se estudiaron en particular tres morfologías de la cementita: A (envejecida), G (globular) y P (perlítica), las cuales fueron obtenidas *via* un esquema de tratamientos térmicos desarrollados por Miranda [P.E.V. De Miranda et al; J. Mat. Sci. Let., 12, 390 (1993)]. Los ensayos electroquímicos fueron realizados empleando la técnica de duplo-potenciostato usando como electrólito una solución de 0.1M NaOH. Las muestras sometidas a análisis de efusión gaseosa, fueron previamente cargadas con H. Se realizaron los ensayos a distintas tasas de calentamiento (ϕ) y temperaturas en el rango de $T = [300 - 780]K$. El estudio teórico basado en un modelo energético del sitio de atrapamiento (o trampa) que relaciona la profundidad del mismo con los picos de efusión térmica y desde la relación lineal entre $\ln\phi$ y T_p (T_p : temperatura de pico observada en los ensayos de efusión) es utilizado para determinar la energía de ligadura (ΔE) del H con los diferentes sitios de atrapamiento que podrían existir en la muestra. Encontramos trampas débiles (por ej. Bordes de grano) con $\Delta E \sim [10-20]KJ/molH$ y fuertes (asociados a dislocaciones) con $\Delta E \sim [30-50]KJ/molH$. La evolución inestable de la estructura envejecida durante el análisis térmico impidió determinar la energía de ligadura en este caso.

Techniques of gaseous effusion and hydrogen electrochemical permeation combined with theoretical models were employed in this work in order to study the diffusion of Hydrogen (H) in low carbon steels. Three different types of cementite: A (aged), G (spheroidized) and P (perlitical) were obtained by a scheme of heat treatments performed by Miranda [P.E.V. de Miranda et al; J. Mat. Sci. Let., 12, 390(1993)]. The electrochemical tests were realized by means of a double-potentiostatic technique using an electrolyte compound 0.1M NaOH. The samples submitted to analysis of gaseous effusion in vacuum were previously loaded with H. We performed effusion test at several heating levels (ϕ) around $T = [300 - 780]K$. The theoretical study, based on a model of the trapping site relating the trapp deepness with the peak temperature from effusion test, T_p , and the linear relation between $\ln\phi$ and T_p , was used to calculate the H binding energy in the Carbon morphologies considered. We obtain weak and strong trapping sites with energies in the range of $\Delta E \sim [10-20]KJ/molH$ (associated to grain boundaries) and $\Delta E \sim [30-50]KJ/molH$ (associated to dislocations). The unstable evolution of the A microstructure during the thermal analysis did not allow the determination of the binding energy in this case.

I. INTRODUCCIÓN

La presencia de hidrógeno (H) en solución sólida en metales y aleaciones esta relacionada principalmente al pequeño diámetro de este elemento y a su capacidad de difundir con cierta facilidad en el estado sólido. No obstante, la presencia del H en los metales y específicamente en los aceros no es en la mayoría de las veces deseada, pues el H altera considerablemente las propiedades mecánico-metalúrgicas de estos materiales pudiendo llevarlos a la fractura. Diversos factores contribuyen para elevar o disminuir la solubilización y/o difusión de H en los aceros siendo los principales la temperatura, la composición química, la estructura cristalina y sub-estructura. El daño más clásico causado por el H en el acero es la fragilización. La fragilización por H envuelve vasta pérdida de propiedades mecánicas

con características como por ejemplo, disminución de la ductilidad y de la tensión de fractura con el aumento de H. Existen cambios en el tipo de fractura pasando de una morfología típicamente dúctil para otra esencialmente frágil. Los efectos de la fragilización ocurren principalmente en el intervalo de temperaturas entre 173K a 373K, teniendo el efecto máximo a temperatura ambiente.

En un trabajo previo [1], empleamos técnicas de permeación electroquímica para estudiar la interacción del H con la microestructura de un acero con bajo contenido de carbono de clasificación SAE 1008, con el objetivo de determinar la energía de ligadura (ΔE) del H con tres microestructuras de la cementita (Fe_3C) a temperatura ambiente (T_a). El acero fue tratado térmicamente a fin de obtener tres

* Autor a quién debe dirigirse la correspondencia.

morfologías de la Fe_3C : una estructura esferoidizada conteniendo glóbulos finos de Fe_3C en la matriz ferrítica, una estructura envejecida de carburos finamente dispersos en la matriz ferrítica y otra de cementita dispuesta en láminas de perlita en la misma matriz que las anteriores. Sobre estas muestras realizamos ensayos de permeación y resolvimos numéricamente las ecuaciones de Fick con términos de atrapamiento, obtuvimos $|\Delta E| \leq k_B T \approx 10KJ/molH$ indicando que las tres morfologías de la cementita son trampas reversibles (débiles) de H a T_a . Pretendemos en este trabajo extender nuestro estudio preliminar [1] empleando técnicas de análisis térmico por efusión a vacío. Nuestra idea es comparar los resultados obtenidos electroquímicamente para la energías de ligadura de las tres morfologías de la cementita reconocidas como sitios aprisionadores de H con los obtenidos por la técnica de efusión gaseosa en vacío. Las muestras destinadas a los ensayos de efusión son hidrogenadas electroquímicamente y sometidas a tasas de calentamiento para un intervalo de temperatura entre 300K y 780K. Observamos la presencia de picos de efusión de H a temperaturas características, procedentes de la desorción selectiva junto a la cementita y otras especies microestructurales presentes en las muestras. Observamos además que, variando la tasa de calentamiento aplicada a las muestras durante el ensayo de efusión, se alteran las temperaturas donde los picos ocurren. Esto nos permite caracterizar la correspondencia de los picos de efusión de H con la cementita y las dislocaciones. Los valores de energías de ligadura encontrados con esta técnica son: $(13.07 \pm 1.59)KJ/molH$ y $(12.89 \pm 3.42)KJ/molH$ para las interfaces incoherentes de la cementita y la matriz ferrítica de las muestras esferoidizadas y normalizadas respectivamente. Mientras que las energías encontradas para las dislocaciones fueron $(23.78 \pm 3.57)KJ/molH$ para la muestra esferoidizada y $(25.41 \pm 3.07)KJ/molH$ para las normalizadas. Debido a la inestabilidad microestructural de la muestra envejecida, no fue posible determinar, en este caso, las energías de ligadura correspondientes.

II. MATERIALES Y MÉTODOS

Empleamos una chapa de acero con bajo contenido de carbono de clasificación SAE – 1008 de espesor medio 1.0mm. Este acero fue desarrollado con el objetivo de obtener elevada deformabilidad, ductilidad y calidad superficial a bajo costo. La composición química del acero utilizado es (en % en peso): C 0.08, Mn 0.31, Si < 0.001, S 0.0021, P 0.005 y Al 0.02 ($Ti > 0.01$). Sometimos las láminas de acero a la secuencia de tratamientos térmicos (T.T.) descritos en la Figura I para mantener, tanto como se pueda, un tamaño de grano de ferrita

constante[2]. Verificamos la eficiencia de los tratamientos térmicos empleando Microscopía Óptica (MO). Las muestras destinadas a los ensayos de efusión fueron cortadas y pulidas en todas las caras hasta pasta de diamante de 1μ .

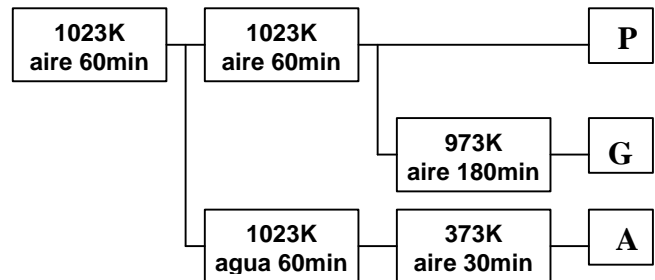


Figura 1: Secuencia de tratamientos térmicos realizados sobre las muestras. Las estructuras resultantes son: A – envejecida, G – Globular y P – Perlítica.

Ensayos de Efusión Térmica en Vacío

Los ensayos de efusión de H en vacío miden la eliminación (por pérdida de vacío) del H contenido en la muestra, previamente hidrogenada, en función de la temperatura. El H es liberado por el aumento de la temperatura a una dada tasa de calentamiento impuesta por el aparato experimental. El equipo experimental está constituido por un tubo de reacción, un horno camisa dotado de un termopar, una bomba de vacío turbo molecular y una computadora para control del ensayo.

Los resultados de este ensayo son empleados para determinar la energía de ligadura $|\Delta E|$ del H con las especies microestructurales (trampas) presentes en la muestra estudiada.

Procedimiento experimental

La muestra usada en los ensayos de efusión gaseosa y de permeación electroquímica tienen un espesor del orden de 0.6mm y composición química antes mencionada. Todas las muestras destinadas a los ensayos de efusión son previamente hidrogenadas por una hora por carga catódica en una solución electrolítica de NaOH 0.1N a 300K termoestabilizada por circulación de agua. La corriente necesaria para la hidrogenación es obtenida por análisis de las curvas de polarización. La temperatura, tiempo y perfil de hidrogenación son determinados por simulación numérica. Luego de la hidrogenación las muestras son almacenadas en nitrógeno líquido por un tiempo medio de 12hs.

Metodología de los ensayos de efusión

Inicialmente se deja a la muestra previamente hidrogenada en un tubo de reacción en vacío inicial de 10^{-4} torr por 1h y final de 10^{-6} torr por 2hs, ambos a $T=300K$, para remover el H difusible. Luego se aplica una tasa de calentamiento de $2Kmin^{-1}$, $4Kmin^{-1}$, $6Kmin^{-1}$, $2Kmin^{-1}$ o $8Kmin^{-1}$, con la temperatura comenzando en 300K y llegando a 500K. Monitoreamos el H proveniente de la muestra con un transductor de presión a efusión aparente de H proveniente de la muestra, subsecuente a la pérdida de vacío.

Calculamos la energía de ligadura del H con las especies microestructurales presentes en las muestras empleando la técnica adaptada por Choo y Lee [3] denominada "Análisis térmica diferencial". Desde los resultados de las temperaturas de los picos, T_p , y su respectiva tasa de calentamiento, ϕ , realizamos el gráfico $\ln(\phi/T_p^2)$ vs T_p^{-1} donde la energía de ligadura es calculada directamente de la pendiente de la recta $\ln(\phi/T_p^2) = -(\Delta E/R) T_p^{-1}$ (ver Apéndice 1).

Metodología de los ensayos de permeación

Empleamos una celda de permeación electroquímica con dos compartimientos desarrollada por Miranda [2] para realizar los ensayos de permeación. Monitoreamos en tiempo real la evolución de la permeación de hidrógeno *via* una unidad multicanal de control programable. La muestra fue dispuesta entre ambos compartimientos, los cuales estaban llenos con una solución de *NaOH al 0.1M*. Durante todo el ensayo mantuvimos continuamente nitrógeno burbujeando para evitar la oxidación rápida de la muestra. El hidrógeno fue generado catódicamente en uno de los compartimientos sobre la superficie de la muestra, utilizando un potencial constante de $-1.35V$ *versus* un electrodo de calomel saturado (SCE) y detectado por polarización anódica al potencial de corrosión, en el compartimiento adyacente después de la permeación, a través de la fina lámina metálica que separaba ambos compartimientos. El progreso del proceso de permeación fue seguido monitoreando la evolución de la corriente anódica, medida entre la muestra y el contra-electrodo del compartimiento de detección. La temperatura (300K) fue controlada y monitoreada durante todo el ensayo *via* un sensor de transistor-siliconado. Depositamos una fina capa de Paladio Pd sobre la superficie de la muestra expuesta al compartimiento de generación de hidrógeno. La solubilidad de H en Pd es mayor que en el acero, y de esta forma generamos un gradiente de concentración de H considerable para dar inicio a al ensayo de difusión a través de la muestra. Con las curvas de permeación, calculamos el coeficiente de difusión D_{ap} para la red en presencia de trampas, la

solubilidad aparente S_{ap} , y la permeabilidad P_{\forall} en el estado estacionario.

III. RESULTADOS

Realizamos una serie de análisis metalográficos para caracterizar el material empleado. Posteriormente al esquema de tratamientos térmicos de la **Figura 1**, pulimos las muestras con pasta de diamante hasta 1μ y luego las atacamos con Nital 3% por 20 a 30 seg y revelamos su estructura. A través de un análisis cuantitativo, empleando microscopía óptica, medimos las dimensiones de los granos en los tres cortes de las muestras. Los resultados son resumidos en la **Tabla I**. De este procedimiento se obtiene un tamaño de grano constante de ferrita para las tres condiciones del carburo lo que nos permite reducir el número de variables microestructurales involucradas en el proceso de difusión.

Tabla I: Tamaño de grano ferrítico de las muestras **A**, **P** y **G** para los distintos cortes. **Syz** es la cara expuesta a la permeación del H.

Muestra	Superficie de corte	Tamaño de grano (mm)
A	Sxy	18.93 ± 0.14
	Syz	19.20 ± 0.39
	Sxz	18.31 ± 0.21
G	Sxy	20.06 ± 0.03
	Syz	18.94 ± 0.56
	Sxz	19.47 ± 0.17
P	Sxy	20.24 ± 0.21
	Syz	19.84 ± 0.67
	Sxz	19.48 ± 0.51

Los resultados de la permeación electroquímica se resumen en la **Figura 2** y la **Tabla II**. El análisis detallado de estos resultados se muestra en la Ref. [1]. En el presente trabajo nos dedicamos a analizar en detalle los resultados provenientes de la técnica de efusión de H. En la **Figura 3** los resultados de la microscopía óptica de las tres morfologías de la cementita. Las figuras revelan un tamaño de grano constante predominando la estructura ferrítica. En la muestra G los carburos de Fe se presentan bien característicos, esto es, esferoidizados en la matriz ferrítica y en la P se observa una precipitación preferencial en los bordes de grano de la cementita.

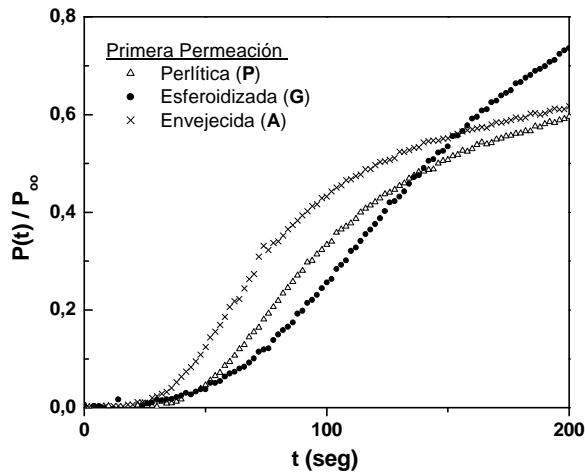


Figura 2 Curvas de permeación normalizadas al estado estacionario en función del tiempo a 300K para las tres morfologías del carburo: P, perlítica; G, globular; y A, envejecida.

Tabla II: Coeficiente de difusión aparente (D_{ap}), solubilidad aparente (S_{ap}) y permeabilidad en el estado estacionario (P_{∞}) obtenidos desde las primeras permeaciones sobre las muestras **A**, **G** y **P** a 300K.

Muestra	$D_{ap} \times 10^{10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$	$S_{ap} \text{ molH} \cdot \text{m}^{-3}$	$P_{\infty} \times 10^{10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$
A	2.19 ± 0.11	0.49 ± 0.01	0.65 ± 0.02
G	3.47 ± 0.11	0.29 ± 0.02	1.07 ± 0.02
P	6.43 ± 0.40	0.17 ± 0.02	1.16 ± 0.04

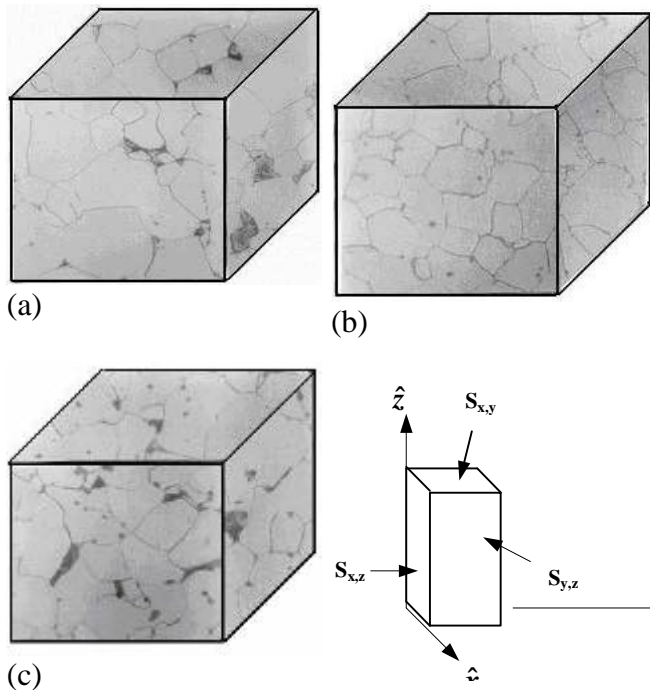


Figure 3 Resultados de la Microscopía Óptica: (a) condición envejecida (A). En (b) condición globular (G) y en (c) perlítica (P). Zoom 510x.

La muestra envejecida (A) cuando es sometida a los ensayos de efusión presenta un único pico a una tasa de calentamiento $\phi = 2\text{Kmin}^{-1}$ (Figura 4) no observándose ningún pico para las restantes ϕ consideradas. Tal vez los picos característicos para esta muestra se desplacen a temperaturas superiores a los 600K y debido a la naturaleza metaestable de la cementita puede ocurrir que la evolución microestructural imposibilita distinguir los picos.

Para las muestras esferoidizadas (G) y normalizadas (P) aparecen tres picos en las curvas de efusión conforme se muestran en las Figuras 6 y 7, confirmando resultados anteriores [6]. Los valores de ΔE encontrados para cada pico son resumidos en la Tabla III, y son calculados a partir de las pendientes de las rectas de la Figura 7.

Tabla III Energías de ligadura calculada para las muestras G y P. DE_j , $j=1,2,3$ indica la T_p correspondiente.

Muestra	$DE_1(\text{eV})$	$DE_2(\text{eV})$	$DE_3(\text{eV})$
G	13.1 ± 1.59	23.8 ± 3.57	40.1 ± 8.80
P	12.9 ± 3.42	25.4 ± 3.07	50.3 ± 4.58

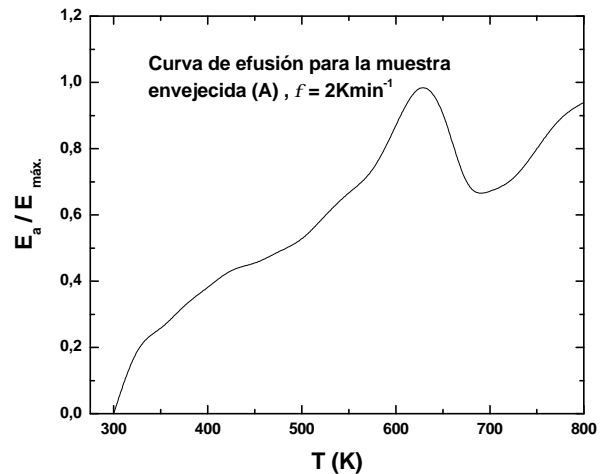


Figura 4 Curva de efusión térmica como función de la temperatura renormalizadas al valor máximo de efusión ($E_{máx}$) de la muestra envejecida (A).

El H proveniente de la interfase ferrita/cementita puede ser el responsable del primer pico observado para las muestras **G** y **P**, reforzando la idea [3] de que la cementita esferoidizada y la presente en láminas de perlita presentan incoherencia cristalográfica con la matriz ferrítica. Un segundo pico es observado en las muestras **G** y **P**, el cual revela la existencia de algún sitio de atrapamiento común a ambas debido a los valores próximos de ΔE . El valor promedio para estas muestras, $\Delta E \sim 24\text{KJ/molH}$, nos hace suponer que el hidrógeno

eliminado de las muestras puede provenir de las dislocaciones y es consistente con los resultados obtenidos por Hong y Lee para muestras de hierro puro $\Delta E \sim 26.8 \text{ KJ/molH}$ [4]. Las Hong y Lee [4] estudiando la efusión de H en muestras de hierro puro policristalino, observaron picos en estas franjas de T y dicen que los responsables del segundo pico podrían ser las dislocaciones. Resaltamos que la naturaleza de la interfase de ferrita envejecida (A), la cual posee carburos finos con coherencia cristalográfica con la matriz ferrítica, probablemente atrape el H de forma más compleja que las otras microestructuras y por lo tanto no es posible con la presente técnica determinar la DE correspondiente.

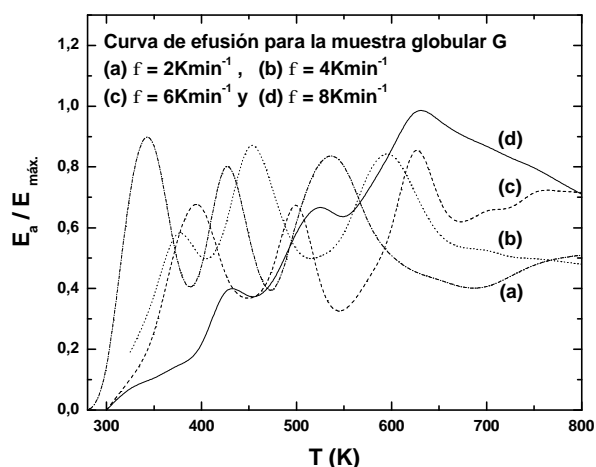


Figura 5 Curva de efusión térmica como función de la temperatura renormalizadas al valor máximo de efusión ($E_{máx}$) de la muestra esferoidizada (G).

Finalmente, el tercer pico de efusión observado, **Figuras 5 y 6**, por los valores de $\Delta E \sim [40-50] \text{ KJ/molH}$ son trampas profundas. La procedencia de este pico puede ser muy diversa. Lino [5], estudio un acero parecido al que empleamos en este trabajo obteniendo energías de ligadura del orden de 84 KJ/molH . Lino identificó este pico como la desorción del H proveniente de sulfato de manganeso (MnS) presente en la aleación, suposición basada en estudios con Microscopía Electrónica de Barrido (MEV), revelando gran cantidad de MnS en el acero estudiado [7]. Por lo tanto, este precipitado podría en principio ser el responsable de este tercer pico.

Aunque también se observó la presencia de alúmina (Al_2O_3), se afirma que en el aspecto físico, es mucho más probable que el H se acumule en las inclusiones de MnS [7] de forma irreversible que en las de Al_2O_3 , ya que éstas presentan un menor volumen que el MnS.

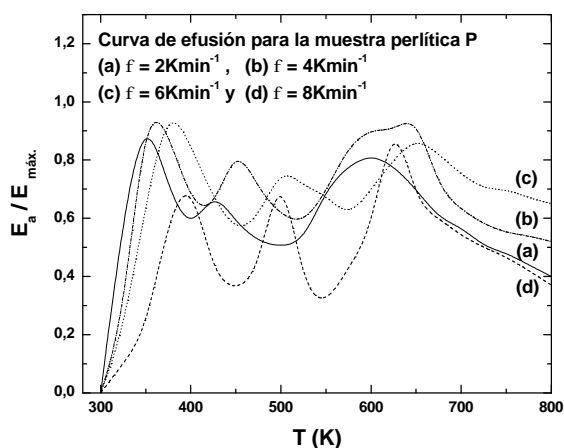


Figura 6 Curva de efusión térmica como función de la temperatura renormalizadas al valor máximo de efusión ($E_{máx}$) para P.

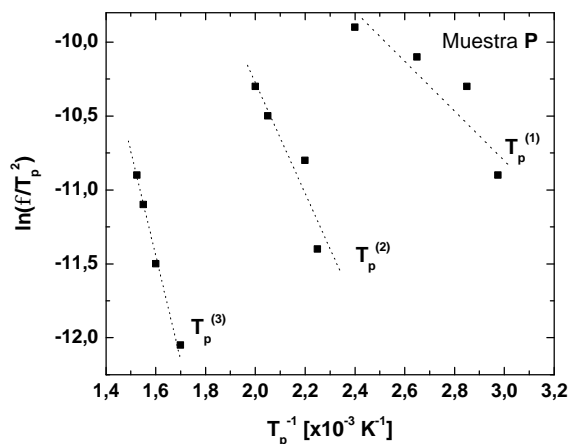
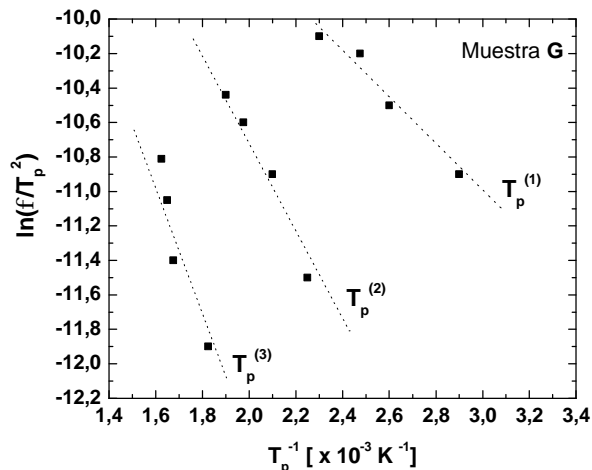


Figura 7 Temperaturas $T_p^{(j)}$ del $j = 1^{\text{ro}}$, 2^{do} y 3^{er} pico en función de la tasa de calentamiento para las muestras perlítica G y P.

CONCLUSIONES

La morfología de la cementita altera considerablemente la cinética de permeación del hidrógeno en aceros con bajo contenido de carbono. La presencia de cementita fina en la ferrita envejecida eleva la solubilidad y reduce la difusividad de H en el acero estudiado mientras que cuando esta dispuesta en láminas en la perlita eleva el coeficiente de difusión y reduce la solubilidad.

Por otro lado, la estructura esferoidizada presenta valores intermedios a los dos anteriores. La cementita se revela como atrapador profundo de hidrógeno para determinadas temperaturas. Para los picos que arrojan $\Delta E \sim 50 \text{ KJ/molH}$ no podemos saber que la especie microestructural responsable por el atrapamiento. Las $\Delta E \sim 10 \text{ KJ/molH}$ (1^{er} pico) consideramos que provienen de los bordes de grano (BG) como las interfaces incoherentes de la cementita en la matriz ferrítica. Para $\Delta E \sim 30 \text{ KJ/molH}$ (2^{do} pico) podemos suponer que son las dislocaciones los aprisionadores de H y que podemos clasificar como débil/fuerte.

Comparativamente con el trabajo [2] en el cual obtuvimos, via técnicas electroquímicas, que el H es aprisionado de forma reversible a T_a , arrojando valores de $\Delta E \sim 6 \text{ KJ/molH}$ para las 3 microestructuras. Si a este valor le sumamos la energía de activación de red normal, estaríamos en el orden de ΔE calculados desde los primeros picos. Podemos decir entonces que con ambas técnicas, obtenemos que los BG de la cementita son aprisionadores reversibles a T_a .

Referencias

- 1 - V.P. Ramunni, T. de Paiva Coelho, Jr y P.E. V. de Miranda. Anales AFA 2004 – Bahía Blanca.
- 2 - A.H. Bott, D.S. Dos Santos y P.E.V. de Miranda, J. of Mat. Sc. Lett., 12, 390-393 (1993).
- 3 - W.Y. Choo y J.Y. Lee, Metall. Trans. 13A, 135-140 (1982).
- 4 - GW. Hong y J.Y. Lee, Acta Metall., 32(10), 1581-1589 (1984).
- 5 - M. Lino, Metall. Trans., 18A, 1559-1564 (1987).
- 6 - W.Y. Choo y J.Y. Lee, J. of Mat. Sci., 17, 1930 – 1938, (1982).
- 7 - D.S. Santos, “Efeitos do Hidrogenio nos Aços para Esmaltagem vítrea”, Tesis de Maestría en Materiales, COPPE/UFRJ, (1987).

Apéndice 1

El estudio de la energía de ligadura del H con especies microestructurales (o trampas) en

materiales metálicos tiene como fundamentos la cinética y la difusión en el estado sólido. Diversos modelos matemáticos aplicados a la técnica de desorción (efusión térmica en vacío) son encontrados en la literatura. A continuación presentamos el modelo desarrollado por Lee et al [3], quienes parten del principio que el H solubilizado por el metal (\underline{H}) es aprisionado por una trampa \underline{X} , según la reacción:



Asumiendo que la trampa \underline{X} actúe como un pozo de potencial, donde el el H aprisionado por esta trampa (\underline{H}_X) se encuentra en S_X , mostrado en la figura A.1

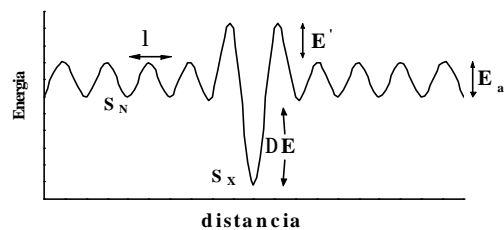


Figura A.1 Modelo energético de trampas. E_a : es la energía de activación para la difusión en la red perfecta; ΔE : la energía de ligadura del H con el sitio donde esta la trampa S_X y S_N : sitio normal de la red.

La velocidad con que el H escapa de una trampa esta dada por:

$$\frac{\partial X_T}{\partial t} = A(1 - X_T) \exp\left\{-\frac{|\Delta E|}{RT}\right\}, \quad (\text{A.2})$$

donde $X_T = (C_{(x,0)} - C_{(x,t)}) / C_{(x,0)}$, siendo

$\frac{\partial X_T}{\partial t}$: la velocidad de escape del H o velocidad de efusión de H. $C_{(x,0)}$: es la concentración inicial de H en la trampa y $C_{(x,t)}$: es la concentración de H en la trampa para un $t \neq 0$ arbitrario. A es la constante de la reacción (A.1), R la constante de los gases ideales y T la temperatura absoluta. El término exponencial en A.2 es la probabilidad del H salir de una trampa ($\Delta E > E_a$). Por lo tanto, al someter una muestra metálica conteniendo cierta cantidad de H en solución sólida a un ensayo de efusión térmica en vacío, se esperan observar varios picos de escape de H los cuales estan relacionados a las trampas presentes en las muestras. Si derivamos la ec. (A.2) con respecto al tiempo e igualando a cero el resultado, se obtiene la taxa máxima de efusión de H como función de la temperatura T. Aplicando el logaritmo neperiano (ln) a la derivada temporal de (A.2)

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\partial X_T}{\partial t} \right) &= A \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT}\right) \frac{\partial X_T}{\partial t} + A(1 - X_T) \\ &\times A(1 - X_T) \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT}\right) \left(-\frac{\Delta E}{RT}\right) \left(-\frac{1}{T^2}\right) \frac{\partial T}{\partial t} \\ &= 0, \end{aligned} \quad (\text{A.3})$$

donde

$\left(\frac{\partial X_T}{\partial t}\right) \rightarrow$ efusión de H de la muestra,

$\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\partial X_T}{\partial t}\right) = 0 \rightarrow$ Efusión máxima de H o puntos de

picos durante la efusión. Finalmente $\phi = \partial T / \partial t \rightarrow$

es la tasa de calentamiento, siendo $T = T_0 + \phi t$; T_0

es la temperatura inicial del ensayo de efusión. La ecuación (A.3) puede escribirse como:

$$\ln\left(\frac{\Delta E}{R}\right) + \ln\left(\frac{\phi}{T^2}\right) = \ln(-A) - \frac{\Delta E}{RT}; \quad (\text{A.4})$$

derivando la ec. (larga) respecto a $1/T_p$, donde T_p es la temperatura a la cual ocurre un pico en la curva de efusión, obtenemos la ecuación deseada:

$$\frac{\ln(\phi/T_p^2)}{1/T_p} = -\frac{\Delta E}{R}. \quad (\text{A.5})$$

La ec. (A.5) nos permite determinar la energía de ligadura del H con las tres morfologías de la cementita. Para este propósito es suficiente obtener la T_p desde las curvas de efusión y su correspondiente tasa de calentamiento ϕ . A medida que variamos la tasa de calentamiento impuesta sobre cada muestra, se modifica T_p . Finalmente, graficando $\ln(\phi/T_p^2)$ vs $1/T_p$, la energía de ligadura ΔE , se obtiene de la pendiente de la recta resultante.

Agradecimientos

Este trabajo fue parcialmente financiado por la Univ. estadual de Vitória, ES, Brasil.