

**ESTUDIO DE LA IMPLANTACIÓN IÓNICA TRIDIMENSIONAL  
(3DII) EN DESCARGAS A BAJA PRESIÓN COMO PROTECCIÓN DE  
ACEROS A LA PERMEACIÓN DE HIDRÓGENO.**

**MIGUEL ANGEL SILVA PLATA**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE CIENCIAS ESCUELA DE FISICA**

**BUCARAMANGA**

**2004.**

**ESTUDIO DE LA IMPLANTACIÓN IÓNICA TRIDIMENSIONAL  
(3DII) EN DESCARGAS A BAJA PRESIÓN COMO PROTECCIÓN DE  
ACEROS A LA PERMEACIÓN DE HIDRÓGENO.**

**MIGUEL ANGEL SILVA PLATA**

Tesis de Grado como requisito para optar el título de Magíster en Física.

**DOCTOR: JAIME CASTRO BLANCO**

**Director.**

**DOCTOR: VALERI DOUGAR JABON**

**Codirector.**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE CIENCIAS ESCUELA DE FISICA**

**BUCARAMANGA**

**2004**

## RESUMEN

**TITULO:** Estudio de la implantación iónica tridimensional (3DII) en descargas a baja presión como protección de aceros a la permeación de hidrógeno\*.

**AUTOR:** Miguel Ángel Silva Plata\*\*

**PALABRAS CLAVES:** Permeación de Hidrógeno, Microestructuras, Trampas de Hidrógeno, Implantación Iónica 3DII, Permeación Electroquímica.

La permeación de hidrógeno en un acero AISI SAE 1010 implantado con nitrógeno mediante la técnica 3DII, se investigo.

Utilizando una descarga pulsada de alto voltaje, encendida en la rama izquierda de la curva de Paschen, técnica 3DII, se implantaron iones de nitrógeno en láminas de acero, AISI SAE 1010, con energías de 10, 20 y 30 KeV y espesores de implantación de 127, 230, y 320 Å respectivamente. La dosis fue de  $1.27 \cdot 10^{17} \text{ N}^+/\text{cm}^2$  para cada una de las muestras.

---

\* Trabajo de Investigación en Maestría.

\*\* Facultad de Ciencias, Escuela de Física.

Las láminas de acero implantadas se sometieron a pruebas de permeación electroquímica para establecer su comportamiento como barrera o como catalizador a la entrada y salida de hidrógeno.

Se obtuvo una razón crítica, entre el espesor de la zona implantada y el espesor de la muestra  $\beta_C$ , para el cual la permeabilidad de hidrógeno en estado estacionario es igual tanto para el sustrato como para el acero implantado.

Conocido el valor de  $\beta_C$  para el acero implantado es posible diseñar tratamientos superficiales con espesores de implantación que impidan la entrada o salida de nitrógeno a la muestra.

## **ABSTRACT.**

**SUBJECT: Study of the three-dimensional ionic implantation (3DII) in discharges at low pressure like protection of steels to the permeation of hydrogen \*.**

**AUTHOR: Miguel Ángel Silva Plata\*\***

**KEY WORDS: PALABRAS CLAVES:** Permeation of hydrogen, microstructures, hydrogen trapping, three-dimensional ionic implantation (3DII), electrochemical permeation.

The permeación of hydrogen in steel AISI SAE 1010 implanted with nitrogen by means of the technique 3DII, was investigated.

Using a high-voltage pulse gas discharge burning on the left branch of the Paschen curve, 3DII technique, nitrogen ions were implanted in steel sheets, AISI SAE 1010, with energy of 10, 20 and 30 KeV and thickness of 127, 230, and 320 Å respectively. The dose was of  $1.27 \cdot 10^{17} \text{ N}^+/\text{cm}^2$  for each one of the samples.

---

\* Magister Research Work.

\*\* Facultad de Ciencias, Escuela de Física, Maestría en Física. Director: Jaime Castro Blanco.

The implanted steel sheets underwent tests of electrochemical permeation to establish their behavior like barrier or as catalyst to the entrance and exit of hydrogen.

A critical ratio, named  $\beta_C$ , was obtained, between the thickness of the zone implanted and the thickness of the sample, for which the steady-state hydrogen permeation for the ion implanted steel is the same as that for the untreated as-received material.

Knowing the value of  $\beta_C$  for the material implanted it becomes possible to design superficial treatments with implantation thickness that impede the nitrogen entrance or exit to the sample.

## CONTENIDO

	<b>pág.</b>
<b>INTRODUCCIÓN.</b>	16
<b>1. PLANTEAMIENTO TEORICO.</b>	21
<b>1.1 DESCARGAS DE BAJA PRESION PARA IMPLANTACION IONICA TRIDIMENSIONAL (3DII)</b>	21
1.1.1 Implantación iónica convencional de haz lineal.	21
1.1.2 Implantación iónica por fuente plásmica (PSII).	25
1.1.3 Implantación iónica tridimensional en descargas de alto voltaje a baja presión (3DII).	28
<b>1.2 HIDROGENO EN ACERO</b>	33
1.2.1 Fragilización por Hidrógeno.	33

1.2.2 Fuentes de Hidrógeno.	36
1.2.3 Difusión del Hidrógeno en sólidos.	38
1.2.4 Métodos electroquímicos de permeación.	41
1.2.5 Solubilidad y difusión de Hidrógeno en acero.	43
1.2.6 Difusión en materiales recubiertos.	47
<b>2. DISEÑO Y MONTAJE DEL SISTEMA EXPERIMENTAL.</b>	<b>53</b>
<b>2.1 DISPOSITIVO JUPITER (JOINT UNIVERSAL PLASMA AND IÓN TECHNOLOGIES EXPERIMENTAL REACTOR).</b>	<b>53</b>
<b>2.2 DOBLE POTENCIOSTATO</b>	<b>57</b>
<b>3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL</b>	<b>60</b>
<b>3.1 PREPARACION DE LAS MUESTRAS</b>	<b>60</b>

<b>3.2</b>	<b>CONDICION DE IMPLANTACION IONICA DE LAS MUESTRAS</b>	<b>61</b>
<b>3.3</b>	<b>ENSAYOS ELECTROQUIMICOS DE PERMEACION DE HIDRÓGENO</b>	<b>62</b>
3.3.1	Curvas de polarización potencio-dinámicas.	63
3.3.2	Metodología para el ensayo de permeación de hidrógeno.	64
3.3.3	Cálculo de los parámetros de la cinética de permeación de hidrógeno para el sustrato.	66
<b>4.</b>	<b>RESULTADOS OBTENIDOS</b>	<b>70</b>
<b>4.1</b>	<b>CARACTERIZACION DEL SUSTRATO</b>	<b>70</b>
<b>4.2</b>	<b>CARACTERIZACION DEL ACERO IMPLANTADO</b>	<b>71</b>
4.2.1	Cambio de coloración superficial.	71
4.2.2	Simulación de la implantación iónica mediante el código TRIM.	71
<b>4.3</b>	<b>CURVAS DE POLARIZACIÓN Y PERMEACION.</b>	<b>74</b>

4.3.1	Curvas de polarización.	74
4.3.2	Curvas de permeación de Hidrógeno.	76
<b>5.</b>	<b>ANALISIS DE RESULTADOS.</b>	<b>80</b>
<b>5.1</b>	<b>ANALISIS METALURGICO DEL ACERO SIN IMPLANTAR.</b>	<b>80</b>
<b>5.2</b>	<b>ANALISIS DE PERMEACION DE HIDROGENO DEL ACERO IMPLANTADO.</b>	<b>81</b>
5.2.1	Etapa 1. Cálculo del coeficiente de difusión del sustrato $D_s$ .	82
5.2.2	Etapa 2. Permeación del sustrato al lado implantado.	82
5.2.3	Etapa 3. Permeación del lado implantado al sustrato.	83
<b>5.3</b>	<b>DISEÑO DE REVESTIMIENTOS EN EL ACERO SAE 1010 PARA PROTECCION CONTRA LA ENTRADA DE HIDRÓGENO.</b>	<b>85</b>
5.3.1	Condiciones para reducir o aumentar la entrada de hidrógeno en el acero	

SAE 1010 implantado.	87
5.3.2 Condiciones para reducir o aumentar la salida de hidrógeno en el acero SAE 1010 implantado.	90
<b>CONCLUSIONES.</b>	92
<b>BIBLIOGRAFIA.</b>	93

## LISTA DE TABLAS.

	Pág.
<b>Tabla 1.</b> Composición química de las muestras.	60
<b>Tabla 2.</b> Condiciones de implantación del acero SAE 1010.	62
<b>Tabla 3.</b> Dosis y espesor de la capa implantada según el código TRIM.	74
<b>Tabla 4.</b> Parámetros de la cinética de permeación de hidrógeno para el sustrato y las muestras implantadas tipos I, II y III.	84

## LISTA DE FIGURAS

	pág.
<b>Figura 1.</b> Efectos del bombardeo iónico en función de la energía.	21
<b>Figura 2.</b> Implantador de iones convencional.	24
<b>Figura 3.</b> Técnica Line-Of-Sight vs. PSII.	26
<b>Figura 4.</b> Pulsos de voltaje y corriente típicos de la técnica PSII.	29
<b>Figura 5.</b> Pulsos de voltaje y corriente típicos de la técnica 3DII.	30
<b>Figura 6.</b> Curva de Paschen para descarga con gas nitrógeno y electrodos planos paralelos de hierro.	31
<b>Figura 7.</b> Evolución del hidrógeno en la doble celda potencioestática.	43
<b>Figura 8.</b> Diagrama esquemático representando los niveles de energía alrededor de una trampa.	46
<b>Figura 9.</b> Dispositivo JUPITER para la implantación 3DII.	54
<b>Figura 10.</b> Sistema experimental del doble-potencioestado para permeación de hidrógeno.	58
<b>Figura 11.</b> Doble celda química para permeación de hidrógeno.	59
<b>Figura 12.</b> Microscopia óptica acero SAE 1010.	61
<b>Figura 13.</b> Curvas de polarización potenciodinámica para el sustrato y para el acero implantado.	63
<b>Figura 14.</b> Etapas del ensayo de permeación.	65
<b>Figura 15.</b> Punto de inflexión y recta tangente para obtener $t_b$ y $t_i$	67

<b>Figura 16.</b> Perfiles de concentración de hidrógeno distribuidos en el espesor $s$ de la muestra y diferentes tiempos.	68
<b>Figura 17.</b> Simulación con código TRIM del perfil de la distribución de iones de nitrógeno implantados en un acero SAE 1010 con energía de 10 KeV.	73
<b>Figura 18.</b> Curva de polarización de la muestra implantada tipo III.	75
<b>Figura 19.</b> Curvas de corriente de permeación para la muestra implantada tipo I.	77
<b>Figura 20.</b> Curvas de corriente de permeación para la muestra implantada tipo II.	77
<b>Figura 21.</b> Curvas de corriente de permeación para la muestra implantada tipo III.	78
<b>Figura 22.</b> Relación entre $P_{\infty CS}$ y $\beta$ . Comparación entre valores teóricos y experimentales.	89

## **INTRODUCCION.**

La superficie de un material es la región más sensible a las agresiones del entorno. En comparación con otras causas de deterioro, los problemas que afectan la superficie (desgaste, fricción, corrosión), requieren un consumo energético mínimo debido a que son solo los átomos de unas pocas capas superficiales y los enlaces que los unen entre sí quienes deben hacer frente a las fuerzas y ataques químicos del entorno. Estas interacciones siempre van a estar presentes y ningún proyecto de ingeniería puede considerarse completo si no ha previsto cuál va a ser el comportamiento de la superficie. Los tratamientos superficiales presentan soluciones poco traumáticas para que los útiles, herramientas y componentes mecánicos cumplan con los requisitos tribológicos y de dureza que exige la industria moderna.

En los inicios de la década de 1970, se encontró que la implantación iónica en superficies metálicas podría mejorar su resistencia al desgaste, fricción y propiedades de corrosión. Se prefiere la implantación iónica por encima de otros tipos de tecnologías de recubrimientos porque la capa implantada no es un enchape, no exige altas temperaturas de procesamiento, no aumenta el tamaño de los componentes y además por no ser un proceso químico no produce contaminación ambiental.

La implantación iónica a partir de un plasma tiene como característica principal el hecho de que el flujo iónico se extrae de un plasma de baja temperatura con ayuda de pulsos de

alto voltaje. En estos sistemas la superficie colectora de los iones es móvil, lo cual conduce a una desviación no deseada del ángulo de incidencia de los iones respecto de la normal a la superficie de la muestra y a un espectro iónico sensiblemente no monoenergético. Sin embargo, es conocido otro tipo de descarga, la cual permite crear un método plasmio-iónico de tratamiento, donde en alto grado están ausentes estas desventajas, esta técnica es la Implantación Iónica Tridimensional (3DII) y se presenta como una alternativa para el tratamiento superficial avanzado.

A diferencia de los métodos tradicionales plasmio-térmicos para el tratamiento superficial de materiales, al utilizar las tecnologías de implantación iónica los límites de las concentraciones de las sustancias que se van a depositar no se determinan a partir de las constantes de difusión de los procesos de equilibrio químico de saturación de la superficie, sino por la interacción cinética de los iones de alta energía con la red cristalina.

La técnica 3DII proporciona una corriente iónica con energía suficiente para implantar aceros y modificar su superficie produciendo cambios en propiedades tales como: dureza, resistencia a la corrosión, resistencia al desgaste, lubricación, adhesividad, etc...

En los últimos años se ha intensificado el estudio de los tratamientos de implantación con iones de nitrógeno y nitruración vía plasma, para proteger contra los efectos nocivos de la difusión de hidrógeno en aceros.

El estudio e interpretación de los posibles efectos de la interacción del hidrógeno con la estructura de los metales sólidos, es de vital importancia para su comprensión y control.

El presente Trabajo de Grado muestra y analiza los resultados del estudio de la cinética de permeación en un acero SAE 1010, sometido a una implantación iónica tridimensional a bajas presiones, 3DII, con iones monoenergéticos de nitrógeno con energías de 10, 20 y 30 KeV producidos en el reactor JÚPITER.

Aplicando las técnicas duplo-potenciostáticas de permeación electroquímica al acero implantado, se obtuvo la información necesaria para calcular la permeabilidad de hidrógeno, la solubilidad y el coeficiente de difusión aparente, de la zona implantada, del sustrato y del material compuesto, para las muestras tipo I, II y III. La metodología utilizada en la determinación de estos parámetros es la propuesta por De Miranda y Fassini de la UFRJ, para el caso de materiales sometidos a tratamiento superficial.

Para su desarrollo se consideraron planteamientos teóricos de investigadores sobre temas relacionados con diferentes técnicas de implantación y en especial sobre la implantación iónica tridimensional de iones de nitrógeno a bajas presiones (rama izquierda de la curva de Paschen) y del análisis de la cinética de permeación electroquímica para materiales sometidos a tratamientos superficiales, especialmente en aceros implantados con nitrógeno, con el fin de diseñar zonas implantadas que actúen como barreras o catalizadores a la entrada o salida de hidrógeno del acero implantado. Además se estudió la contaminación por hidrogeno en aceros y el deterioro que produce en sus propiedades mecánicas.

El montaje del sistema experimental para la implantación se realizó en el dispositivo JUPITER, un implantador de iones tridimensional (3DII) que usa una descarga autosostenida de alto voltaje a baja presión, caracterizada por una capa delgada de la región de caída catódica estacionaria, durante el proceso de descarga, lo cual tiene como consecuencia monoenergicidad del espectro iónico, un ángulo normal de incidencia de los iones y un aumento considerable de la densidad del flujo iónico, lo cual garantiza una corriente de iones con una energía suficiente para implantar aceros con el fin de realizar tratamientos superficiales avanzados.

El sistema experimental para la permeación de hidrógeno es un equipo GALVPOT 201H de dos celdas electroquímicas, el cual puede funcionar en modo galvanostato o potencióstato, con interfase electroquímica, controlada en tiempo real por un computador el cual permite la programación de rutinas, eventos, y la adquisición automática de datos de la corriente de permeación de hidrógeno generados en cada ensayo.

El análisis de los resultados obtenidos en el desarrollo experimental sirve de base para diseñar, mediante el implantador JUPITER, zonas implantadas que se comporten como barreras o como catalizadores a la entrada o salida de hidrógeno en aceros implantados.

Los resultados parciales de esta Tesis de Grado han sido presentados en tres congresos: Congreso Nacional de Física realizado en Bogotá en el año 2000, Congreso Nacional de

Física realizado en el año 2002 en Manizales y XI Congreso Nacional de Metalurgia y Materiales realizado en el año 2000 en La Serena Chile.

De la participación en estos congresos se tiene como constancia las publicaciones:

- **Análisis de Permeación de Hidrógeno en un acero SAE 1020 Nitrurado en un Plasma de R.F.** J. Castro Blanco, M.A. Silva., Rev. Col. de Física, VOL. 31, No. 2. 1999 168 - 172.
- **Análisis de Permeación de Hidrógeno en un acero SAE 1010 Nitrurado en un Plasma de R.F.** J. Castro Blanco, M.A. Silva., Actas XI Congreso Nacional de Metalurgia y Materiales La Serena Chile, 2000 277-281
- **Cinética de permeación de hidrógeno en un acero implantado con iones de nitrógeno.** J. Castro Blanco, M.A. Silva., Rev. Col. de Física, VOL. 34, No. 1. 2002 362-65

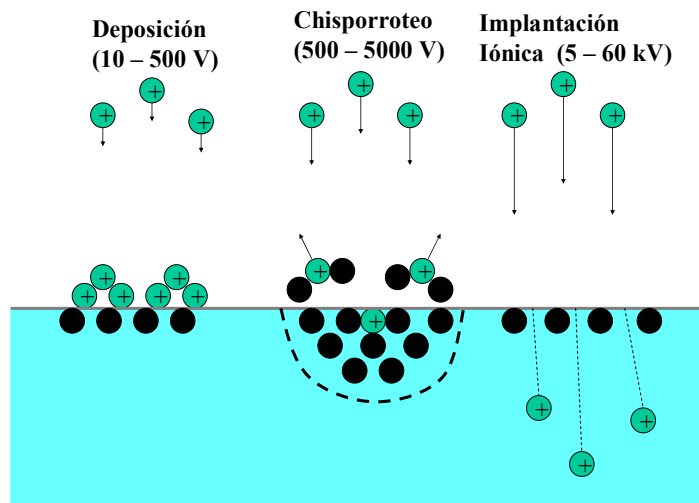
## 1. PLANTEAMIENTO TEORICO.

### 1.1 DESCARGAS DE BAJA PRESION PARA IMPLANTACION IONICA TRIDIMENSIONAL (3DII).

#### 1.1.1 Implantación iónica convencional de haz lineal.

La implantación iónica Line of Sight es un proceso por medio del cual se aceleran iones hacia un blanco, con energía suficiente para ser insertados en su superficie. Dependiendo de la aplicación del material a implantar, las energías de aceleración pueden ir desde unos KeV hasta los MeV.

**Figura 1.** Efectos del bombardeo iónico en función de la energía.



Los equipos de implantación iónica convencionales extraen un flujo de iones de una fuente y luego estos se aceleran y enfocan en un haz que es dirigido hacia el blanco. A menudo la muestra debe girarse y manipularse para asegurar que toda la superficie sea implantada. También el haz iónico debe enfocarse parcialmente para impedir que los iones incidan en el blanco con un ángulo mayor de 30 grados, con respecto a la normal a la superficie, y de esta manera asegurar que la mayoría de los iones sean implantados y se pueda reducir la pulverización (sputtering).

Los componentes básicos de un implantador de iones convencional son: la fuente de iones, el mecanismo de extracción, el sistema analizador de iones, la columna aceleradora, la estación de escaneo y la etapa final (Figura 2).

- **La fuente de iones.**

Es el componente más importante del implantador. Estas fuentes producen iones por medio de una descarga eléctrica sostenida por el gas o vapor del material a ionizar. La mayoría de las fuentes producen iones positivos, pero en el caso de implantes de alta energía son necesarios iones negativos.

- **El mecanismo de extracción de Iones.**

Las especies a implantar en el sustrato deben estar presentes en el haz como partículas cargadas, y por lo tanto su proceso de ionización es importante para determinar la

concentración del haz extraído de la fuente. Los iones positivos son comúnmente formados por colisiones inelásticas con electrones de alta energía los cuales suministran energía suficiente para remover un electrón del átomo o del ión. Una vez ionizados los átomos y electrones forman un plasma. Durante la extracción, la corriente entre el cátodo y el ánodo, y la entrada de gas deben ser ajustadas para mantener estable la descarga.

- **El sistema analizador de los iones.**

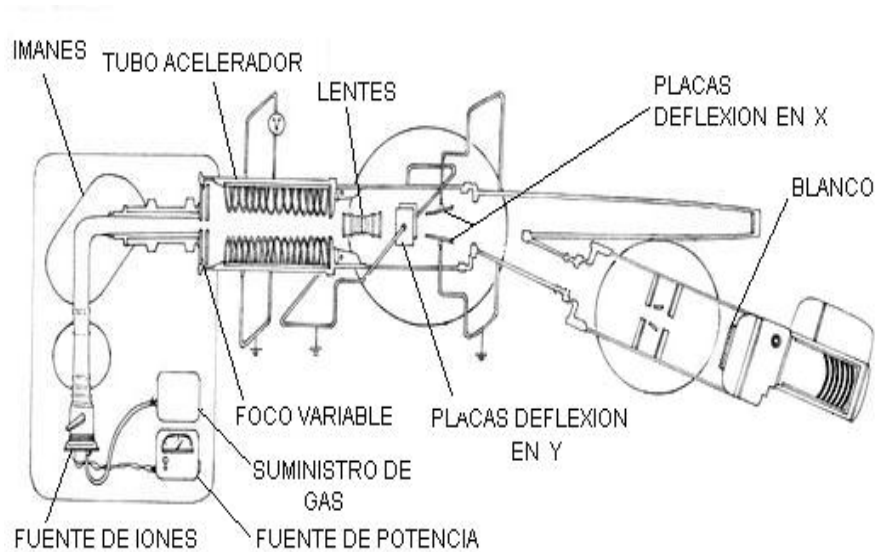
La fuente de iones puede contener especies diferentes debido a los diferentes átomos y moléculas presentes en la cámara de descarga. Para separar los iones a implantar de las otras especies consideradas impurezas, se usan analizadores magnéticos de masa.

- **La columna aceleradora.**

La columna aceleradora tiene dos funciones, acelerar los iones que pasan a través de una diferencia de potencial para ganar energía cinética y simultáneamente enfocar el haz por medio de campos eléctrico y magnético. Es importante enfocar el haz de iones debido a que estos al dejar la fuente divergen naturalmente.

Un tubo acelerador típico esta hecho de una serie de electrodos separados por aisladores. El voltaje total de aceleración esta distribuido entre los electrodos. El voltaje de extracción es del orden de 10-20 KV, mientras que el rango del voltaje de aceleración esta entre 60-200 KV según el equipo de implantación.

**Figura 2.** Implantador de iones convencional <sup>[1]</sup>



- **Etapas de análisis.**

Una gran ventaja de la implantación iónica es que tanto la dosis total como la rata de implantación pueden ser eléctricamente monitoreadas. Estas son controladas por medio de campos electrostáticos y por movimiento del blanco.

La medida de la dosis se hace por medio de un integrador de corriente colocado entre el blanco y tierra para medir la corriente total de iones incidentes. La rata de implantación puede ser obtenida a partir del valor de la dosis total.

- **La etapa final.**

El haz de iones es dirigido al blanco produciéndose la implantación.

### **1.1.2 Implantación iónica por fuente plásmica (PSII).**

Esta técnica basada en la creación previa de un plasma y que en ingles se conoce como, Plasma Source Ion Implantation (PSII), fue propuesta por Conrad <sup>[2]</sup> en 1986 en la universidad de Wisconsin-Madison, siendo la primera técnica Non-Line-of-Sight de implantación iónica. Desde ese momento el interés en ella ha aumentado considerablemente por su versatilidad y mejores condiciones para la modificación de superficies.

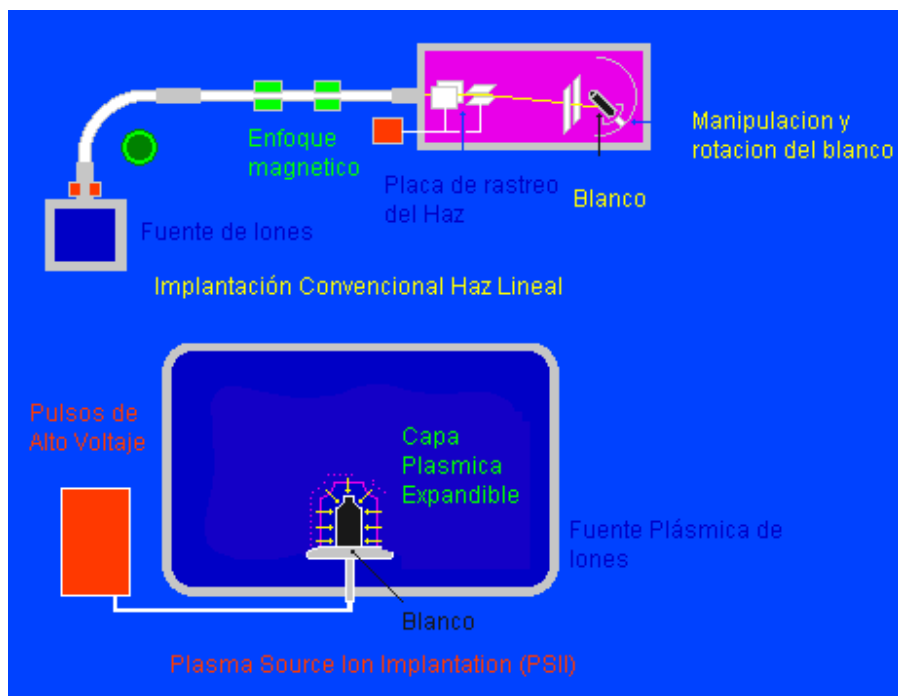
Las investigaciones inicialmente se concentraron en la implantación de nitrógeno con el fin de mejorar la resistencia al desgaste en metales <sup>[3]</sup>, pero luego evolucionó hacia investigaciones tendientes a mejorar la resistencia al desgaste y a la corrosión.

En el PSII el blanco o sustrato que va a ser sometido a la implantación iónica es colocado directamente dentro de un plasma de baja densidad, pregenerado y se le aplica un pulso de alto voltaje polarizado negativamente (hasta 100 KV o más), con respecto a la pared de la

cámara. Inmediatamente alrededor de la pieza a tratar se forma una envoltura o capa plásmica (sheath) y los iones acelerados por los pulsos de alto voltaje bombardean la superficie de la muestra desde todos los lados simultáneamente (Figura 3) [4].

La principal ventaja del PSII en comparación con la técnica convencional Line-Of-Sight es que ella no necesita manipulación del blanco ni del sistema de rastreo de los haces iónicos. Los equipos para la PSII son más reducidos, más sencillos de mantener y operar, y su técnica es más confiable.

**Figura 3.** Técnica Line-Of-Sight vs. PSII [4]



Una seria desventaja del PSII es que la capa plásmica formada por los iones alrededor del blanco no es estacionaria sino que se expande durante el tiempo del pulso. Al aplicar un pulso de alto voltaje negativo en el blanco, el cual se encuentra inmerso en un plasma pregenerado de baja densidad, en un tiempo del orden del inverso de la frecuencia plásmica del electrón, los electrones cerca del blanco son expulsados de esta región mientras que el movimiento de los iones es despreciable formándose una envoltura tipo matriz de iones. En una escala más lenta de tiempo del orden del inverso de la frecuencia plásmica del ión, los iones son acelerados hacia el blanco disminuyendo su densidad en la envoltura.

Para una escala de tiempo aún mayor, la disminución de la densidad de los iones en la envoltura causa una disminución correspondiente en la densidad electrónica y la frontera de la envoltura se expande a la velocidad acústica del ión.

El ancho inicial de la envoltura de caída catódica lo determina la densidad del plasma, la geometría de la muestra y el potencial aplicado. La expansión de la envoltura depende de la temperatura del plasma, y de la masa de los iones. La duración del pulso debe ser lo bastante pequeña para que la envoltura expandida no entre en contacto con las paredes de la cámara. Estas consideraciones son basadas en el modelo de Lieberman<sup>[5]</sup> el cual asume que la expansión de la envoltura obedece la ley de Child–Langmuir en cada instante de la propagación.

Una alta calidad del tratamiento (ángulo normal de incidencia, mono-energeticidad de los iones, uniformidad de la dosis implantada) de piezas con formas complejas es difícil de

lograr normalmente mediante este mecanismo ya que se requiere una capa plásmica delgada alrededor de ella para lograr una mayor uniformidad de la implantación.

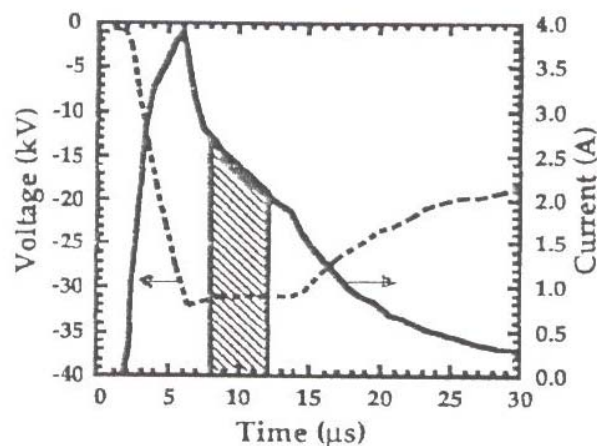
### **1.1.3 Implantación iónica tridimensional en descargas de alto voltaje a baja presión (3DII).**

Una nueva tecnología de implantación de iones fue desarrollada por Kvesyuk y Tsygankov con el nombre de Implantación Iónica Tridimensional 3DII <sup>[6]</sup>, esta técnica conserva el tratamiento por medio de un haz de iones de una fuente plásmica, acelerados en la zona de caída catódica (como en el PSII) pero con una envoltura plásmica cuasi-estacionaria y delgada. La descarga es de alto voltaje y baja presión encendida en la rama izquierda de la curva de Paschen y una de sus ventajas es que el límite de concentración de la sustancia implantada está determinado por la cinética de interacción de los iones de alta energía con la red cristalina y no por las constantes de difusión de equilibrio químico y saturación de la capa superficial <sup>[7]</sup>.

La Implantación Iónica Tri-Dimensional a bajas presiones es una alternativa para las tecnologías usadas en implantación iónica de superficies. A diferencia de las técnicas de implantación tradicional por haz de iones, en la 3DII la muestra está inmersa en el plasma como también sucede en la PSII y toda su superficie es bombardeada simultáneamente por el flujo de iones sin necesidad de ser manipulada y además la envoltura plásmica es fina y estacionaria, permitiendo un tratamiento de alta calidad para piezas con formas irregulares.

En la figura 4 se presentan los pulsos de corriente y voltaje típicos de la técnica PSII <sup>[8,9]</sup>. En esta grafica se observa como la corriente de la descarga tiene un pico marcado para la corriente  $I(t)$  <sup>[10]</sup> y luego una caída prácticamente exponencial lo cual esta relacionado con la característica de las descargas dinámicas: la envoltura plásmica alrededor del cátodo se expande a la velocidad acústica del ión de  $0.25 \text{ cm } \mu\text{s}^{-1}$ . Cabe también destacar que el voltaje aplicado al cátodo permanece constante por solo unos  $7 \mu\text{s}$  y por lo tanto el flujo iónico incidente no tiene un espectro significativamente mono-energético.

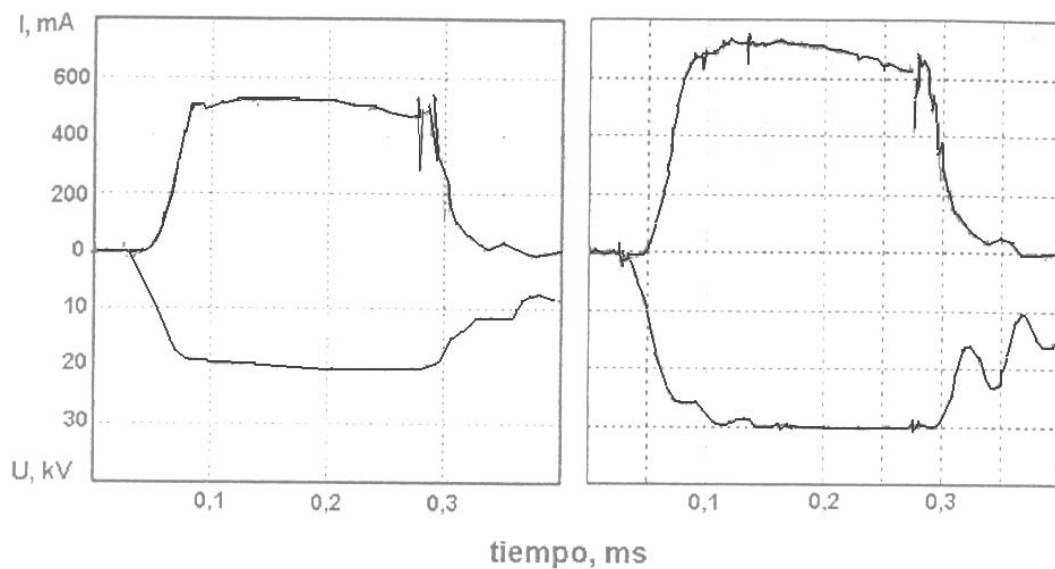
**Figura 4.** Pulsos de voltaje y corriente típicos del PSII <sup>[8,9]</sup>



Los pulsos típicos de voltaje y corriente utilizados en la técnica 3DII se muestran en la figura 5 <sup>[11]</sup>. El pulso de alto voltaje aplicado a los electrodos presenta una forma casi rectangular con un ancho del orden de unos  $7 \mu\text{s}$ . La corriente de descarga aparece en el volumen de la cámara sin ionización previa del gas de trabajo, con un retardo con respecto al flanco de subida del pulso de voltaje.

El tiempo de retardo depende de la presión del gas de trabajo para voltajes superiores a 30 kV. Una meseta de un ancho del orden de 150  $\mu$ s se hace manifiesta en la corriente de descarga desde el momento en el cuál esta se enciende. Durante este intervalo la corriente es independiente del tiempo lo cual demuestra que la envoltura plásmica es estacionaria durante la duración (ancho) del pulso y por lo tanto la descarga bajo consideración actúa en modo cuasi-estacionaria.

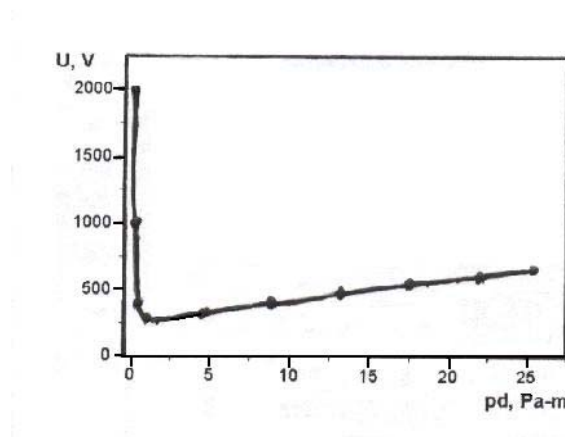
**Figura 5.** Pulsos de voltaje y corriente típicos de la técnica 3DII<sup>[13]</sup>



Las condiciones para la existencia de la descarga se determinan a partir de la rama izquierda de la curva de Paschen. La ley de Paschen establece la relación entre el potencial de ruptura para iniciar la descarga ( $U$ ), en función del producto entre la presión y la distancia interelectródica ( $pd$ ), para cada tipo de gas y material de los electrodos.

La figura 6 muestra una curva típica de Paschen correspondiente a una descarga en gas nitrógeno entre electrodos planos paralelos de hierro, el  $(pd)_{min}$  es de 1 Pa.m (0.75 mm de Hg cm) y se presenta a 275 V <sup>[12]</sup>.

**Figura 6.** Curva de Paschen para descarga con gas nitrógeno y electrodos planos paralelos de hierro



La rama izquierda de la curva de Paschen ( $pd$  menor que  $(pd)_{min}$ ) se caracteriza por una baja presión del gas de trabajo y alto voltaje de inicio. La descarga se enciende únicamente a una presión fija del gas de trabajo definido por la geometría de los electrodos, el voltaje aplicado, el material del cátodo, etc., pero una vez establecida la descarga, es posible variar la presión en un rango muy estrecho, de  $p_{min}$  a  $p_{max}$ , el cual permite cambiar la corriente de la descarga de  $I_{min}$  a  $I_{max}$ .

Si la presión se hace superior a  $p_{max}$ , se presenta la ruptura del gas y la descarga se convierte en el modo de arco, si se hace inferior a  $p_{min}$  la descarga se apaga <sup>[13]</sup>.

El espacio inter-electródico en la descarga incandescente de alto voltaje se trata como dos regiones conectadas en serie: la región de caída catódica y la de plasma anódico <sup>[14,15]</sup>. En la región del plasma anódico tiene lugar la generación inicial de iones unicargados. La región de caída catódica es la zona donde se produce la mayor generación de iones y por lo tanto puede considerarse como la fuente principal de los iones que inciden en el cátodo. En la capa delgada de caída catódica se presenta la mayor parte del proceso de aceleración de los iones.

Para el caso del dispositivo JUPITER, implantador utilizado en el presente trabajo, se establece una estructura más compleja de la región catódica con una capa delgada de fuerte caída de potencial (no mayor de 1 cm.) y una zona expandida (10-20 cm. dependiendo del voltaje aplicado), entre el plasma anódico y la capa de caída catódica <sup>[16]</sup>.

Se ha demostrado experimentalmente que la técnica 3DII puede implantar iones con concentraciones y profundidades requeridas para la modificación de superficies. Los estudios del perfil de profundidad contra concentración de iones implantados realizados con espectroscopia electrónica Auger (AES) <sup>[17]</sup> demuestran la existencia de un pico de concentración relativamente alta, corroborando que gran parte de los iones implantados tienen aproximadamente la misma energía.

## **1.2 HIDROGENO EN ACERO.**

### **1.2.1 Fragilización por Hidrógeno.**

Los estudios del sistema hidrógeno-acero se extienden al siglo antepasado, pero los problemas del efecto del hidrógeno sobre las propiedades mecánicas del hierro y del acero aún se encuentran en etapa de investigación. En metalurgia este problema implica fenómenos tan nefastos como fragilización por hidrógeno, fractura retardada o fatiga estática, corrosión bajo tensión, ampollamiento, descascaramiento o exfoliación, etc. <sup>[18,19]</sup>

En aceros o aleaciones de hierro, el hidrógeno no se encuentra homogéneamente distribuido como lo estaría en el hierro cristalino perfecto, este también se encontrara segregado a los atrapamientos (vacancias, átomos de soluto, dislocaciones, límites de grano, vacíos, etc.)

El hidrógeno puede ser encontrado en solución sólida en la estructura cristalina de los metales o sus aleaciones y moverse por difusión (como un protón) en estado sólido con facilidad. Algunos factores contribuyen para aumentar o disminuir la facilidad con la cual el hidrógeno se solubiliza o se difunde en materiales metálicos sólidos a temperatura ambiente: composición química, microestructura, subestructura, tasa de deformación, presencia de óxidos en la superficie y la temperatura.

Átomos de hidrógeno producidos electroquímicamente y por otras formas de contaminación, pueden entrar en la red cristalina y permear el metal. El hidrógeno afecta negativamente la calidad y las propiedades del acero durante su fabricación y en condiciones de servicio.

La acumulación de hidrógeno en los sitios de red puede debilitar los enlaces metálicos y nuclear una fisura, la cual en condiciones apropiadas se propagará y conducirá a la fractura de los componentes metálicos contaminados. Esto tiene como resultado una falla catastrófica y prematura a tensiones aplicadas inferiores a las proyectadas lo cual se conoce como fragilización por hidrógeno.

La fragilización por hidrógeno se caracteriza por la degradación de las propiedades mecánicas de los aceros. Algunas de sus características son: <sup>[20,21]</sup>

- Disminución de la ductibilidad en tracción, la cual es directamente proporcional a la cantidad de hidrógeno contenido por el metal.
- Tendencia a cambiar la morfología de fractura de dúctil a frágil.
- Reducción de la tenacidad a la fractura.
- Es más crítica en situaciones de baja tasa de deformación.
- Ocurre entre 173 K y 373 K, siendo mayor a temperaturas cercanas a la del ambiente.

- Necesita que el metal que contiene hidrógeno este sometido a tensiones de tracción local.
- Los aceros de alta resistencia mecánica son particularmente susceptibles al fenómeno.

La fragilización por hidrógeno es posible cuando existe un ambiente rico en hidrógeno y está presente un potencial electroquímico adecuado en la superficie del metal de tal manera que el hidrógeno reaccione y sea adsorbido. El hidrógeno luego permea el metal y se sitúa en los intersticios o en los sitios defectuosos de la red cristalina.

El hidrógeno absorbido por el metal puede encontrarse en diversas formas; disuelto intersticialmente en la estructura metálica, atrapado en imperfecciones y/o precipitado como hidrógeno molecular en fisuras y cavidades internas. La forma más simple que adquiere es la intersticial en solución sólida en los lugares octaédricos y/o tetraédricos de la estructura cristalina.

- **Disuelto en los Intersticios.**

En este caso se encuentra en estado protónico apantallado por los electrones de conducción del metal.

- **Atrapado en defectos de la red.**

Es en esta forma que el hidrógeno tiene la mayor movilidad en la red cristalina y en consecuencia, se presenta más nefasto, ya que puede concentrarse por diversos gradientes de difusión o por transporte en dislocaciones, en zonas de alta deformación donde ocasiona una disminución de la fuerza cohesiva del metal y origina la nucleación de fisuras frágiles.

- **Intersticial en solución sólida.**

En los casos en que el hidrógeno se encuentre en solución sólida sobresaturada, se puede difundir y recombinarse en hidrogeno molecular en las superficies de discontinuidad del metal, alcanzando presiones que pueden nuclear fisuras o extender las ya existentes.

Un aspecto común a todo estudio e interpretación del sistema metal-hidrógeno es la necesidad de determinar los parámetros de permeación de hidrógeno tales como: difusibilidad, solubilidad y permeabilidad. [22]

### **1.2.2 Fuentes de Hidrógeno.**

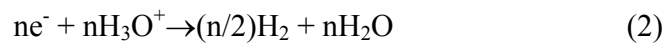
El problema de la fragilización por hidrógeno solo podrá presentarse si existe una fuente de hidrógeno atómico que posibilite la penetración de este en el metal o aleación. Las fuentes típicas capaces de suministrar hidrógeno atómico son las siguientes:

- **Vía química.**

Cuando un metal entra en contacto con una disolución acuosa ácida como por ejemplo en un decapado ácido, o en procesos de corrosión metálica, se presentan las siguientes reacciones:



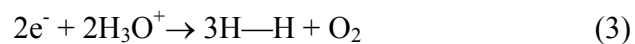
El ácido disuelto en agua libera Hidrogeniones ( $\text{H}_3\text{O}^+$ )



El metal adquiere un potencial de corrosión  $E_{\text{corr}}$ , el cual depende del tiempo de la reacción.

- **Vía electroquímica.**

En una celda electroquímica, por imposición de un potencial externo, con el metal haciendo de cátodo, se produce sobre su superficie la siguiente reacción:



Este procedimiento es el empleado tradicionalmente para cargar las probetas con hidrógeno.

- **Vía gaseosa.**

En condiciones normales de presión y temperatura el hidrógeno es un gas diatómico, pero bajo determinadas condiciones, en presencia de una superficie metálica que actúa de catalizador, puede producirse su descomposición molecular, dando lugar a que la superficie metálica se recubra de una capa monoatómica de hidrógeno dispuesto a penetrar en el metal [23].

### **1.2.3 Difusión del Hidrógeno en sólidos.**

La presencia de hidrógeno sobre la superficie del metal no produce la fragilización del mismo, sino que ha de tener un proceso de absorción y difusión, es decir, la incorporación del hidrógeno a la red cristalina de forma permanente o temporal.

En la superficie de los metales o aleaciones metálicas, se presentan reacciones químicas que disocian la molécula de hidrógeno y posibilitan su penetración en la estructura del metal. Los átomos de hidrógeno se mueven hacia el interior del metal por difusión en estado sólido.

El proceso de difusión en estado sólido se rige por las leyes de Fick:

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (4)$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (5)$$

Donde J es el flujo de hidrógeno (número de átomos que atraviesan una superficie dada por unidad de tiempo,  $[\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}]$ ); C es la concentración de hidrógeno  $[\text{molHm}^{-3}]$ ; D es el coeficiente de difusión  $[\text{m}^2\text{s}^{-1}]$ . Estas ecuaciones son validas cuando la difusión es lineal en x y D es una constante <sup>[24]</sup>

Para obtener la solución de estas ecuaciones diferenciales parciales es necesario definir las condiciones iniciales y de frontera, las cuales son para esta tesis:

En  $t = 0 \rightarrow C = 0$  para  $0 \leq x \leq l$  (l espesor de la muestra)

Para  $t > 0 \rightarrow C_0 = C_L$  y  $C_L(t) = 0$

La solución para C(x, t) en la ecuación (3) y con base en las condiciones anteriores es:

$$C(x,t) = C_1 - C_1 \frac{x}{L} + \frac{2}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} -\frac{C_1}{n} \text{sen}\left(\frac{n\pi x}{L}\right) * \mathbf{exp}\left(\frac{-Dn^2\pi^2 t}{L^2}\right) \quad (6)$$

Reemplazando (4) en (2) podemos hallar el flujo de hidrógeno que permea el metal en función del tiempo:

$$J_L(t) = J_{\infty} \left( 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp\left(-\frac{n^2\pi^2 Dt}{L^2}\right) \right) \quad (7)$$

$J_{\infty}$  es el flujo en estado estacionario.

La relación entre el flujo de hidrógeno que permea la muestra y la corriente de permeación esta dada por la ley de Faraday:

$$J_l = \frac{i_l(t)}{zFA} \quad (8)$$

$i_L(t)$  es la corriente de permación,  $Z$  es el número de electrones que participan de la reacción,  $F$  es la constante de Faraday (96484,6C/mol) y  $A$  el área de la muestra expuesta al electrolito. [25,26]

La solubilidad aparente  $S$ , esto es la concentración total de átomos de hidrógeno que quedan en un metal después de una prueba de permeación [ppm,  $\text{cm}^3 / 100\text{g}$ ] de acero esta relacionada con el flujo estacionario y la difusión mediante la ecuación:

$$J_\infty = \frac{DS}{l} \quad (9)$$

La permeación  $P$  es la cantidad de gas que atraviesa una membrana metálica de geometría dada, durante un tiempo  $t$  [ $\text{mol.m}^{-1}\text{s}^{-1}$ ].

La permeación en estado estable ( $P_\infty$ ) esta relacionada con el flujo en estado estable ( $J_\infty$ ) a través de la ecuación:

$$P_{\infty} = J_{\infty} \cdot l \quad (10)$$

$l$  es el espesor de la muestra.

Con base en este análisis, se puede concluir que, midiendo la corriente de permeación y teniendo en cuenta ciertas condiciones iniciales y de frontera, es posible determinar experimentalmente los parámetros de permeación de hidrógeno en aceros como son: difusión, solubilidad y permeabilidad. [27, 28, 29]

#### **1.2.4 Métodos electroquímicos de permeación.**

Los métodos electroquímicos para investigaciones de sistemas metal-hidrógeno son superiores a otras técnicas puesto que sus procedimientos son muy sencillos y flexibles en cuanto a variación de las condiciones experimentales.

Las diferentes técnicas electroquímicas disponibles para determinar la permeación de hidrógeno en materiales, hacen uso de una doble-celda electrolítica en la cual la muestra es interpuesta entre las dos celdas. Cada uno de los compartimentos representa una celda electrolítica de tres electrodos, siendo la muestra común a las dos celdas y conectada como electrodo de trabajo.

Cuando se introduce una placa metálica dentro de una solución con iones de hidrógeno se presenta una diferencia de potencial en el sistema metal-hidrógeno lo cual hace que se desplacen iones de hidrógeno de la solución al metal y viceversa hasta obtener el equilibrio

electroquímico en la superficie del metal. Este equilibrio químico puede ser representado de la siguiente manera:



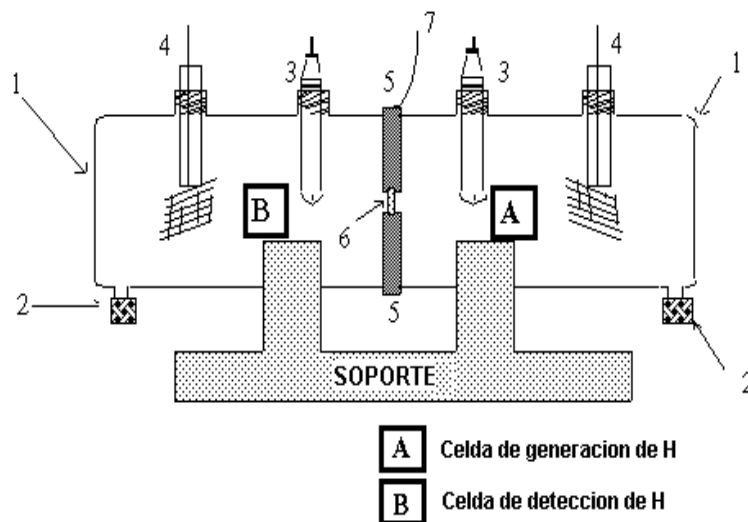
El cambio de concentración de hidrógeno en la superficie metálica implica un cambio de su potencial electroquímico, el cual puede ser medido por medio de un electrodo de referencia (ejemplo de calomel saturado).

El flujo de hidrógeno generado electrolíticamente,  $\mathbf{J}$  [moles.  $\text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ], que penetra el metal puede ser calculado por la expresión:

$$J = \frac{i}{nAF} \quad (12)$$

donde  $i$  es la corriente [A],  $F$  la constante de Faraday [ $\text{C} \cdot \text{mol}^{-1}$ ],  $A$  [ $\text{cm}^2$ ] área de la muestra expuesta al electrolito y  $n = 1$ . La integral de la corriente con respecto al tiempo nos da la cantidad total de hidrógeno absorbido por el metal.

**Figura 7.** Evolución del hidrógeno en la doble celda potencioestática. 1) Pirex 2) Drenaje o entrada de nitrógeno. 3) Electrodo de referencia. 4) Contraelectrodo. 5) Juntura 6) Electrodo de trabajo (muestra)



El arreglo experimental para los ensayos electroquímicos corresponde a una doble-celda, donde en una celda se genera hidrógeno y en la otra se detecta. La muestra metálica de espesor  $l$  se encuentra en el centro de las celdas separando los dos electrolitos (lado de generación y de detección de  $H_2$ ). Cada sección está provista igualmente con un electrodo de referencia y un contraelectrodo de platino y el tercer electrodo, el de trabajo, corresponde a la muestra que es común para las dos celdas (Figura 7).

### 1.2.5 Solubilidad y difusión de Hidrógeno en acero.

El hidrógeno como soluto intersticial plantea serios cuestionamientos relacionados con el estudio de tópicos tales como, el análisis teórico de la solución en estado sólido del hidrógeno en metales y el proceso de la dinámica de su difusión.

Las investigaciones y la literatura técnica sobre el sistema metal-hidrogeno es extensa, pero el fenómeno de interés para los metalúrgicos, como es el efecto del hidrógeno en las propiedades mecánicas de los aceros, aún se mantiene a un nivel fenomenológico.

Si se considera el hierro como un cristal ideal, sin defectos tales como, límites de grano, dislocaciones, vacancias, microvacíos; equilibrado con gas hidrógeno, a 300 K y una atmósfera de presión, bajo estas condiciones la solubilidad del hidrógeno en hierro es mínima, del orden de un átomo de hidrógeno por cada  $10^7$  o  $10^8$  átomos de hierro. El átomo de hidrógeno en esta solución intersticial diluida tiene una alta movilidad, y su coeficiente de difusión de red es del orden de  $8 \times 10^{-9} \text{ m}^2 / \text{s}$ .

En un acero o aleación de hierro el hidrógeno no se encuentra homogéneamente distribuido, como lo estaría en el cristal de hierro ideal. El hidrógeno se encontrara no solamente en la red sino también segregado a imperfecciones atómicas y microestructurales tales como vacancias, átomos de soluto, dislocaciones, límites de grano, vacíos, y partículas de segunda fase.

El término genérico para este fenómeno es el de atrapamientos. Una trampa es una región de la red en la cual la probabilidad de escape del hidrógeno es menor que para un sitio normal de red. El efecto principal de los atrapadores es el de incrementar la solubilidad aparente del hidrógeno y disminuir su coeficiente de difusión aparente.

Cuando una aleación de hierro se encuentra sometida a un potencial químico externo de hidrógeno, esta lo absorberá hasta el límite de solubilidad de la red y luego ingresará hidrógeno adicional para ocupar los atrapadores. El equilibrio se establece entre la red junto con las trampas de hidrógeno y el potencial químico externo de hidrógeno.

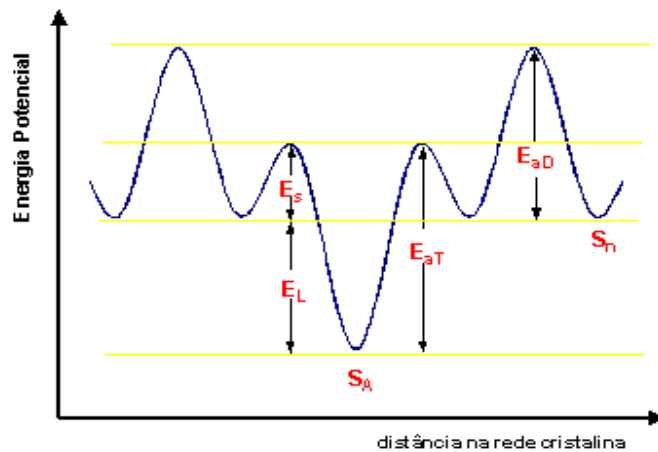
Por lo anterior la solubilidad aparente, concentración total de hidrógeno, es significativamente mayor que la solubilidad de red. Los atrapamientos disminuyen el coeficiente de difusión aparente, por que el tiempo de vida media de un átomo errante de hidrógeno en una trampa es mayor que en un sitio intersticial de red.

Los sitios con los cuales actúa el hidrógeno se pueden clasificar en tres tipos: sitios de difusión, sitios reversibles y sitios irreversibles [30]. La profundidad de un pozo de potencial en una trampa irreversible es tal que para una temperatura de interés la energía térmica no es suficiente para escapar del pozo de potencial [31]. En la figura 8 se muestra una representación de los niveles de energía alrededor de un aprisionador.

Como ejemplos de trampas reversibles se pueden tener los siguientes: dislocaciones (0.25 – 0.31 eV), límites de grano (0.27eV), átomos sustitucionales como el níquel (0.083eV), cromo (0.10eV), manganeso (0.09eV), vanadio (0.16eV) y titanio (0.27eV) y campos de tensión elásticos.

Se pueden tomar como ejemplos de trampas irreversibles: las interfaces de hierro entre matriz y partículas de carburos, sulfatos (0.8-0.98 eV) y elementos disueltos en este como oxígeno, estroncio, calcio y potasio (0.71-1.34eV), vacíos, micro-grietas, interfase entre plaquetas de martensita. Los valores entre paréntesis se refieren a las energías de interacción con hidrógeno lo cual nos permite definir la naturaleza de la trampa <sup>[32]</sup>.

**Figura 8.** Diagrama esquemático representando los niveles de energía alrededor de una trampa, siendo:  $S_n$ , sitio normal de red cristalina;  $S_A$ , sitio aprisionador;  $E_{aD}$ , energía de activación para la difusión de hidrógeno en la red cristalina;  $E_s$ , energía del punto de silla;  $E_L$ , energía de enlace del atrapador y  $E_{aT}$ , energía de activación del atrapador <sup>[31]</sup>.



La micro-estructura de los aceros tiene una influencia importante sobre la difusión de hidrógeno en ellos. En materiales de estructura cristalina cúbica centrada en las caras (ccf), es en general pequeña comparada con los metales con estructura cúbica centrada en el

cuerpo (ccc). Sin embargo el comportamiento de la solubilidad del hidrógeno es de manera opuesta, es decir, mayor en la estructura cfc que la correspondiente a la ccc.

En metales y aleaciones con estructura cristalina el hidrogeno se difunde bajo forma protónica a través de los sitios intersticiales octaédricos (preferencialmente) o tetraédricos, donde se localiza en solución sólida. Puede también asumir otras configuraciones físico-químicas presentándose localmente bajo forma atómica, uniéndose a interfaces y otros defectos de estructura, formando gases ( $H_2$  o metano) en cavidades o dando origen a compuestos, no se espera que forme hidratos en los aceros.

Un acero de bajo carbono, con micro-estructura compuesta de una matriz de ferrita con zonas de perlita finamente distribuida en los límites de grano presenta mayor coeficiente de difusión, probablemente por que los límites de grano se comportan como caminos de fácil difusión del hidrógeno (corto circuito).

En resumen las interfaces internas y demás defectos cristalinos sirven como aprisionadores del hidrógeno. La cinética de atrapamiento y liberación de hidrógeno en las trampas reversibles es más lenta que la difusión de red e interferirá en la cinética global de difusión, retardándola. Los aprisionadores irreversibles consumirán una parte del hidrógeno lo cual alterara el transitorio de la curva de permeación.

#### **1.2.6 Difusión en materiales recubiertos.**

El método matemático para determinar los parámetros correspondientes a la cinética de permeación de hidrógeno en un material sin recubrimiento se presentó...en la sección **1.2.3**  
...

Básicamente existen dos teorías relativas a la difusión en materiales con múltiples recubrimientos. La primera se fundamenta en el estado estacionario y es aplicada por Cranck <sup>[26]</sup> y la segunda esta basada en el transitorio de la difusión, su desarrollo se debe a Ash, Barrer, y Palmer <sup>[33]</sup>

Si se considera una lámina con n, múltiples capas de revestimiento, la cual será sometida a una prueba de permeación de hidrógeno en una celda duplo-potenciostatica a temperatura constante. Cuando se alcanza el estado estacionario, el flujo J de hidrógeno a través de la iésima capa es igual para todas las otras capas y para todo el ancho de la muestra en general. Esto puede ser expresado de manera sencilla por la primera ley de Fick para difusión unidimensional (en x) en estado sólido como:

$$J = -D_i \frac{\partial C}{\partial x} \quad (13)$$

Donde C es la concentración de hidrógeno y  $D_i$  es el coeficiente de difusión en la iésima capa. Si  $D_i$  es independiente de la concentración y no hay barreras de difusión en las interfaces de las capas, la solución de la ecuación diferencial (13) en x es:

$$J = \frac{D_i \Delta C_i}{x_i - x_{i-1}} \quad (14)$$

Donde  $\Delta C_i$  es el gradiente de concentración en la  $i$ ésima capa.

El flujo de hidrógeno para el estado estacionario,  $J_\infty$ , a través de todo el ancho de la lámina es:

$$J_\infty = \frac{\bar{D} \Delta C}{l} \quad (15)$$

Siendo  $\bar{D}$  el coeficiente efectivo de difusión para el material compuesto y  $\Delta C$  es la caída de concentración de hidrógeno a través de toda la muestra y corresponde a la suma de las diferencias de concentración en cada capa  $\Delta C_i$ ,

$$\Delta C = \Delta C_1 + \Delta C_2 + \dots + \Delta C_i + \dots + \Delta C_n \quad (16)$$

y de acuerdo con la ecuación (14) se tiene:

$$\Delta C_1 = \frac{J_\infty l_1}{D_1}, \quad \Delta C_2 = \frac{J_\infty l_2}{D_2}, \dots, \quad \Delta C_i = \frac{J_\infty l_i}{D_i}, \dots, \quad \Delta C_n = \frac{J_\infty l_n}{D_n} \quad (17)$$

Por condiciones iniciales el flujo en estado estacionario es el mismo para todas las capas,  $J_{\infty}$ . Donde  $l_i$  corresponde al ancho de la  $i$ ésima capa y  $D_i$  el coeficiente de difusión para la  $i$ ésima capa.

Con base en las ecuaciones (15), (16) y (17) se llega a:

$$\frac{1}{D} = \frac{l_1}{D_1} + \frac{l_2}{D_2} + \dots + \frac{l_i}{D_i} + \dots + \frac{l_n}{D_n} \quad (18)$$

Esta ecuación es la consecuencia del hecho de que en estado estable la caída total de la concentración de hidrógeno a través del ancho de toda la muestra es igual a la suma de las caídas parciales de concentración de hidrógeno en cada capa.

Para el caso especial de una lámina con una sola capa implantada en una de sus caras la metodología para determinar los parámetros de permeación de hidrógeno se compone de tres etapas: 1) Permeación a través del sustrato, 2) Permeación del sustrato al material implantado y 3) Permeación del material implantado al sustrato.

- **Permeación a través del sustrato.**

Con el material sin tratar se aplica el método convencional para las pruebas duplo-potencioestáticas de permeación de hidrógeno en un material sin recubrimiento, de espesor  $l_s$ , para obtener la permeabilidad,  $P_{\infty s}$ , el coeficiente de difusión,  $D_s$ , así como también la solubilidad,  $S_s$ , correspondientes al sustrato.

- **Permeación del sustrato al recubrimiento.**

Se realiza con el material recubierto de ancho total  $l$  y espesor del recubrimiento  $l_c$ , una prueba duplo-potenciostatica, la muestra se sitúa de tal manera que su superficie sin recubrir quede del lado del compartimiento de generación de hidrógeno y por lo tanto la superficie recubierta del lado de detección de hidrógeno. La configuración de esta prueba permite eliminar una incógnita,  $S_c$ , debido a que la superficie de la muestra que esta del lado de detección de hidrógeno se le impone una concentración hidrógeno igual a cero.

La permeabilidad efectiva,  $\bar{P}_{\infty SC}$ , para la permeación de hidrógeno desde el sustrato al recubrimiento, se obtiene del valor experimental de la corriente en el estado estable y a partir de ellos el coeficiente de difusión,  $\bar{D}$ , puede ser determinado por

$$\bar{D} = \frac{\bar{P}_{\infty SC}}{S_s} \quad (19)$$

Finalmente aplicando la ecuación (18) se obtiene con,  $l = l_s + l_c$ , el coeficiente de difusión de hidrógeno en la capa,  $D_c$

$$D_c = \frac{l_c \bar{D} D_s}{l D_s - l_s \bar{D}} \quad (20)$$

- **Permeación desde el lado implantado al sustrato.**

En esta última etapa realizamos una prueba duplo-potenciostática de permeación de manera tal que el lado implantado esté del lado del compartimiento de generación de H<sub>2</sub> y por lo tanto el sustrato del lado de detección. Con esta disposición y de manera similar a la etapa 2 se determina experimentalmente el valor de la permeabilidad del recubrimiento al sustrato en estado estacionario  $\bar{P}_{\infty CS}$ . El coeficiente de difusión efectivo,  $\bar{D}$ , determinado en la segunda etapa (ecuación 19) es la misma para este caso; con estos dos valores es posible calcular la solubilidad de hidrógeno en el recubrimiento,  $S_C$

$$S_C = \frac{\bar{P}_{\infty CS}}{\bar{D}} \quad (21)$$

Conociendo  $D_C$ ,  $S_C$  y  $l_C$  es posible determinar la permeabilidad intrínseca del recubrimiento para el hidrógeno.

$$P_{\infty C} = D_C S_C \quad (22)$$

En conclusión siguiendo las tres etapas de prueba anteriores es posible determinar los parámetros de permeación para el sustrato, el recubrimiento y el material compuesto,  $P_{\infty S}$ ,  $D_S$ ,  $S_S$ ,  $P_{\infty C}$ ,  $D_C$ ,  $S_C$ ,  $\bar{P}_{\infty SC}$ ,  $\bar{P}_{\infty CS}$  y  $\bar{D}$ .

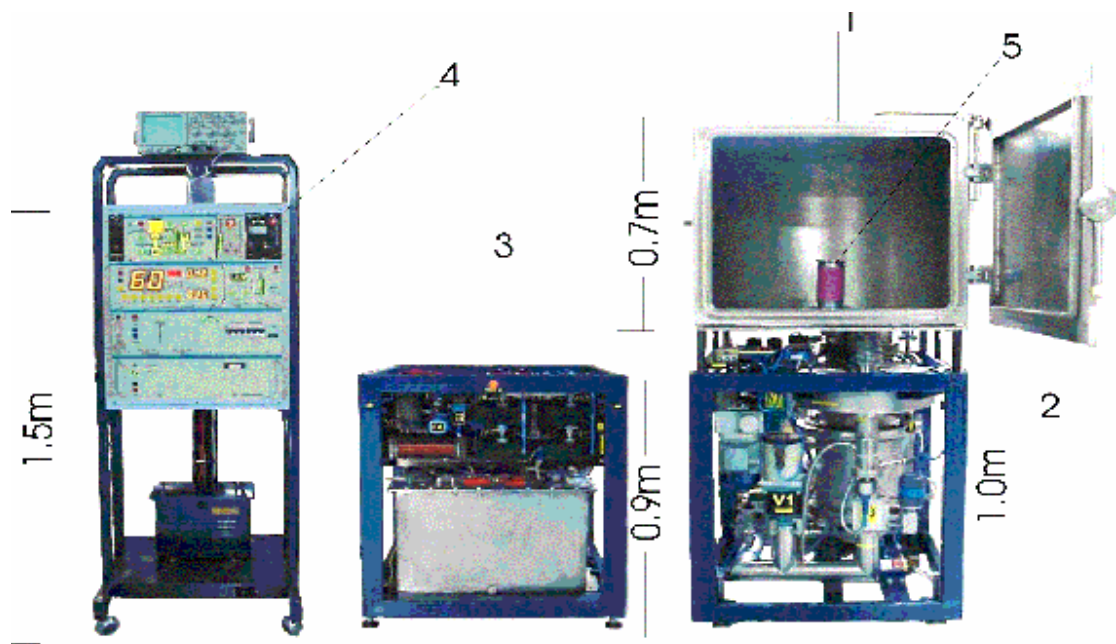
## **2. DISEÑO Y MONTAJE DEL SISTEMA EXPERIMENTAL.**

### **2.1 DISPOSITIVO JUPITER (JOINT UNIVERSAL PLASMA AND IÓN TECHNOLOGIES EXPERIMENTAL REACTOR).**

El grupo de investigación en Física del Plasma de la UIS con el apoyo financiero de COLCIENCIAS implemento el dispositivo JUPITER fundamentado en la Implantación Iónica Tridimensional (3DII), para realizar experimentos e investigaciones de implantación de iones en metales.

El implantador JUPITER esta compuesto por cuatro bloques básicos (Figura 9): la cámara de vacío, el sistema de vacío compuesto por las bombas mecánica y turbo molecular, el generador de impulsos de alto voltaje y la unidad de control y monitoreo.

**Fig. 9.** Dispositivo JUPITER para implantación 3DII. (1) Cámara de vacío, (2) Sistema de vacío, (3) Generador de alto voltaje, (4) Unidad de control y monitoreo (5) Electrodo



DISPOSITIVO JUPITER. 1. Cámara de descargas 2. Sistema de vacío 3. Generador de pulsos de alto voltaje 4. Sistema de control 5 Electrodo central

- **Sistema de vacío.**

El sistema de vacío está compuesto por la cámara de descargas, la bomba mecánica y la turbo molecular.

La cámara de descarga (1) es de acero inoxidable de forma semicilíndrica, cilíndrica en la parte posterior y plana en la frontal, con un volumen de  $0,3 \text{ m}^3$ , cuenta con ventanas en las paredes las cuales sirven para instalar dispositivos de diagnóstico, suministrar el gas,

realizar mediciones, etc. Dentro de la cámara se encuentra el electrodo (5) el cual es conectado como cátodo y sobre él se colocan las piezas a tratar. El grosor de la cámara es de 0.5 cm para garantizar el apantallamiento de los rayos X que se pueden generar en la descarga.

La bomba turbo molecular AB1500 (2) puede mantener una presión en la cámara tan baja como  $1 \times 10^{-4}$  Pa con una velocidad de bombeo de  $0,72 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$  para gas nitrógeno. Antes de entrar en funcionamiento la bomba turbo molecular se establece un prevacío con la bomba mecánica hasta el orden de 10 Pa.

- **Sistema de suministro de gas.**

Los sistemas de vacío y de suministro del gas de trabajo deben ser apropiados para las exigencias de las descargas en la rama izquierda de la curva de Paschen, es decir, mantener con una alta precisión y control la presión del gas de trabajo en un rango de 0,1-10 Pa para garantizar la estabilidad de la descarga.

El suministro del gas de trabajo es regulado por una válvula piezoeléctrica, se cuenta con mezclador de dos canales que permite trabajar con una mezcla de dos gases o cambiar el gas de trabajo sin interrumpir el proceso de tratamiento. Los sistemas de bombeo y de suministro de gas permiten mantener de manera estable niveles de presión dentro de un rango de  $10^{-4}$  hasta 20 Pa. Cuando se utilizan mezclas de dos gases mantiene constantes sus presiones parciales. Antes de entrar a la válvula piezoeléctrica el flujo de gas es

purificado en un filtro, el cual absorbe O<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, NO, NO<sub>2</sub> y vapor de agua hasta el nivel de 0,1 ppm.

- **Sistema eléctrico de la descarga.**

El generador de impulsos de alto voltaje (3) produce un pulso cuasirectangular con una potencia promedio de 2,5 KW y valores de voltaje de 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60 KV. El periodo para los pulsos puede variar desde 0.05 hasta 250 ms y su frecuencia desde 1 hasta 60 Hz. La potencia promedio del pulso es de 2,5kW pero la potencia consumida por la carga no supera los 300 W. La polaridad del impulso puede ser positiva o negativa. La conexión desde el generador de alto voltaje hasta la cámara se hace a través de un cable coaxial CVI-120.

- **Sistema de operación y control.**

El sistema de operación y control comprende los módulos de: control eléctrico, control del sistema de vacío, control de flujo de gas y control de los parámetros de la descarga.

El módulo de control eléctrico suministra y controla la potencia eléctrica para todo el dispositivo JUPITER.

En la unidad de control de vacío se opera y verifica el estado de las bombas mecánica y turbo molecular, así como también las diferentes válvulas para la intercomunicación de los sistemas de bombeo, suministro de gas y cámara de descarga.

La operación del sistema se puede realizar manual o automáticamente. En operación manual el sistema cuenta con una serie de protecciones que evitan cometer errores comunes de operación. En modo automático el equipo ejecuta automáticamente las operaciones necesarias hasta llegar a la operación normal de la bomba turbo molecular o también para el proceso de apagado de la bomba turbo molecular.

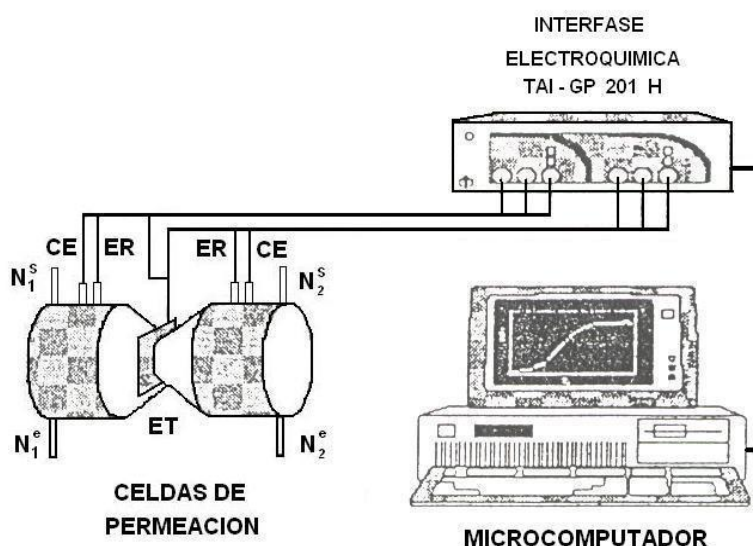
La unidad de control de los parámetros de la descarga permite seleccionar el voltaje, la frecuencia, el ancho de los pulsos, estos valores son monitoreados por medio de un osciloscopio.

Finalmente el flujo de gas, controlado por un dosificador piezoeléctrico, permite variaciones del flujo de gas comprendidos entre 0 y 720 litros/s de nitrógeno en el rango de las presiones de trabajo. Estos cambios nos permiten variar la corriente de la descarga la cual es monitoreada por el osciloscopio.

## **2.2 DOBLE POTENCIOSTATO.**

El dispositivo para la permeación de hidrógeno consta de las dos celdas electroquímicas, pueden funcionar en modo galvanostato o potencioestado, de marca GALVPOT 201H con interfase electroquímica, controlada en tiempo real por un computador (Figura 10) el cual permite la programación de rutinas, eventos y la adquisición automática de datos de la corriente de permeación de hidrógeno generados en cada ensayo.

**Figura 10.** Sistema experimental del doble potenciostato para permeación de hidrógeno. ET electrodo de trabajo (muestra), ER electrodo de referencia, CE contraelectrodo,  $N_2^e$  entrada de nitrógeno,  $N_2^s$  salida de nitrógeno.

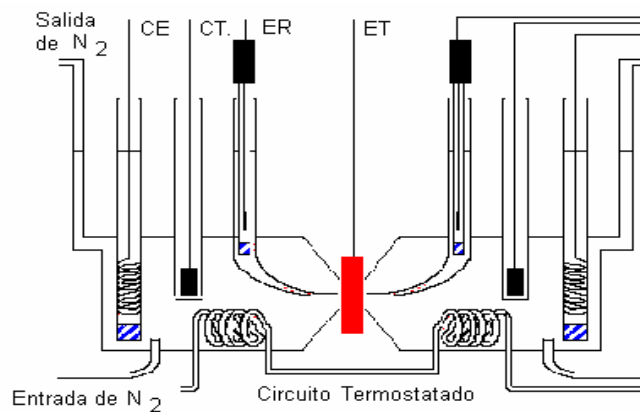


Una solución 0.1 N de NaOH a una temperatura de 26°C fue usada como electrolito en ambas cámaras. Se aplicó un potencial catódico constante de -1.41 V vs. ECS en la cara no implantada y -1.5 V vs. ECS para la implantada en la cámara de generación de hidrógeno y luego se adquirieron los datos de evolución de la corriente anódica en el lado de detección de hidrógeno.

La doble celda utilizada para la permeación de hidrógeno en el acero implantado se muestra en la figura 10, las dos cámaras idénticas utilizadas la una para generar hidrógeno y la otra para detectarlo, están separadas por la muestra (ET) conectada como electrodo de trabajo común para las dos cámaras.

Cada celda tiene dos electrodos más, un electrodo de referencia (ER) y un contraelectrodo (CE). El control de temperatura se hace por medio de un baño termostataado, el cual consta de un serpentín alojado en el interior de cada celda por donde circula agua a temperatura constante.

**Fig. 11.** Celda doble electroquímica para permeación de hidrógeno, donde: CT es la muestra como electrodo de trabajo, CE contraelectrodo, ER es el electrodo de referencia y CT el control de temperatura.



Para las muestras implantadas se realizó permeación de hidrógeno con la cara implantada tanto en el lado de generación como en el de detección para obtener la información necesaria en la aplicación de la metodología propuesta por P. E. V. De Miranda y F.D Fassini para materiales con tratamiento superficial ... ver sección 1.5 ... la cual nos permite determinar los parámetros de la cinética de permeación de hidrogeno en el sustrato, el material compuesto y la capa implantada.

### 3 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

#### 3.1 PREPARACION DE LAS MUESTRAS.

El acero seleccionado fue un acero AISI-SAE 1010 de bajo carbono, cuya composición química establecida mediante la técnica de Espectroscopia de Emisión Óptica EEO se muestra en la tabla 1.

**Tabla 1.** Composición química de las muestras.

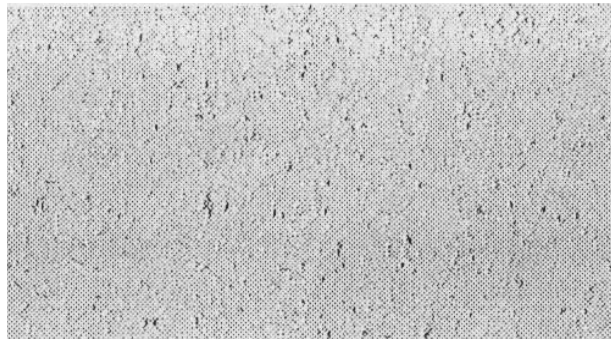
<b>C</b>	<b>Mn</b>	<b>P</b>	<b>S</b>	<b>Si</b>	<b>Mo</b>	<b>Al</b>
0.099	0.365	<0.001	0.010	0.02	0.006	0.021

Para la elaboración de las muestras se tomaron láminas trabajadas en frío con el espesor original y se sometieron a un tratamiento térmico de normalizado a 880° C en una camada de coque para evitar su decarburación.

La figura 12 presenta el análisis micro estructural realizado por medio de espectroscopia óptica con 200X, a la muestra de acero normalizado SAE 1010 sin implantar, pulida hasta lija 600 atacada con Nital + Picral en proporción 1:1. La micro estructura esta formada por colonias de perlita (regiones de aparente alto relieve) distribuidas en una matriz ferrítica

(fondo gris) con un tamaño de grano numero 7 de acuerdo con la norma ASTM E 45, lo cual corresponde a granos con un diámetro promedio de 30  $\mu\text{m}$ .

**Figura 12.** Microscopia óptica acero SAE 1010.



Una vez se obtuvo la microestructura deseada se cortaron círculos de 1.8 cm. de diámetro. El acabado superficial se realizó con el conjunto de lijas para preparación metalográfica hasta la rugosidad final con lija 600 y espesor final de 0.6 mm.

### **3.2 CONDICION DE IMPLANTACION IONICA DE LAS MUESTRAS.**

Las muestras de acero SAE 1010 fueron sometidas a implantación 3DII con iones de nitrógeno, en el dispositivo JUPITER de la Universidad Industrial de Santander. La implantación se realizó solamente en una de sus caras. Las condiciones del tratamiento se dan en la tabla 2.

**Tabla 2.** Condiciones de implantación del acero SAE 1010

<b>Muestra</b>	<b>Voltaje aplicado</b>	<b>I(A)</b>	<b>f(Hz)</b>	<b><math>\tau</math> (ms)</b>	<b>Tiempo de tratamiento (horas)</b>
I	10 kV	0.25	30	0.25	1
II	20kV	0.5	30	0.25	0.5
III	30kV	0.5	30	0.25	0.5

### **3.3 ENSAYOS ELECTROQUIMICOS DE PERMEACION DE HIDRÓGENO.**

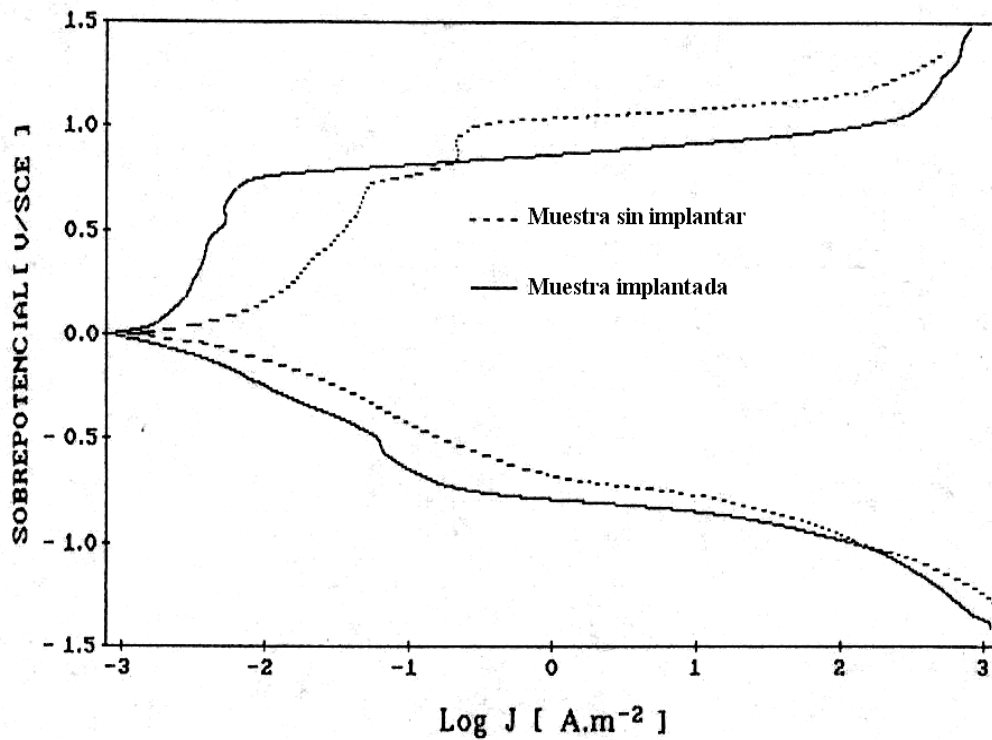
Las pruebas de permeación de hidrógeno se realizaron en el Galvpot 201H (Figura 10) un equipo de doble función potenciostato / galvanostato interfaseado con un computador, el cual permite la programación de rutinas y eventos y la captura de la información generada por el ensayo.

La solución electrolítica utilizada en los experimentos fue NaOH 0.1 N. La concentración de la solución fue medida con ayuda del titulador automatico Metrohm 751 GPD Titrino y la conductividad con el conductivimetro Metrohm 712 conductimeter. Los valores de control que satisfacen una buena preparación de la solución son una conductividad de 18.2 mS/cm, una concentración 0.1 N y un pH de 12.6 medidos a temperatura ambiente.

### 3.3.1 Curvas de polarización potenciodinámicas.

Las curvas de polarización potenciodinámicas <sup>[34]</sup> proporcionan información sobre la interacciones electroquímicas entre las superficies metálicas y el electrolito, especialmente sobre el potencial de evolución de hidrogeno en la curva catódica para determinar el valor del potencial de generación de hidrógeno que será utilizado en los ensayos de permeación.

**Figura 13.** Curvas de polarización potenciodinámica para el sustrato y para el acero API 5L X - 65 implantado. <sup>[34]</sup>



Las curvas de polarización potenciodinámica fueron obtenidas según la norma ASTM G-5 (Reference test method for making potentiostatic and anodic polarization measurements)<sup>[35]</sup>, para la muestra sin implantar y las muestras implantadas I, II, y III a una temperatura de 32° C.

### **3.3.2 Metodología para el ensayo de permeación de hidrógeno.**

Los ensayos de permeación de hidrógeno se realizaron según la norma ASTM G-148 (Evaluation of hydrogen uptake, permeation, and transport in metals by an electrochemical technique)<sup>[36]</sup>. El dispositivo utilizado es la celda electroquímica de dos compartimentos, lado de generación de hidrógeno y de detección.

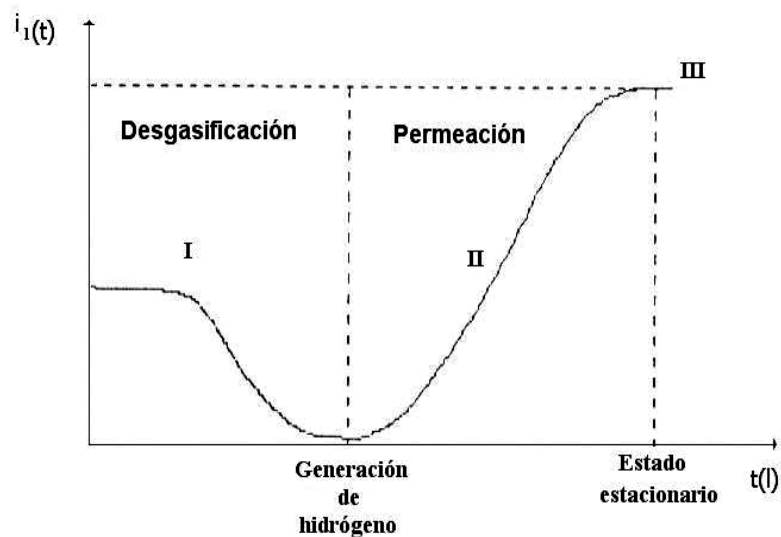
La secuencia que determina la metodología para el ensayo de permeación de hidrógeno es la siguiente (Figura 14):

- Se llena el compartimiento de detección de hidrógeno con el electrolito desaireado para minimizar la cantidad de oxígeno disuelto en él. Se mide la diferencia de potencial entre el electrodo de trabajo (ET) y el electrodo de referencia (ER 2) en el lado de detección de hidrógeno y se deja hasta que se estabilice, este valor representa el potencial de circuito abierto del sistema ( $E_c$ ) o potencial de reposo.

- Se aplica una diferencia de potencial, entre el electrodo de trabajo (ET) y el contraelectrodo (CE2) en el lado de detección, tal que la diferencia de potencial entre el electrodo de trabajo (ET) y el electrodo de referencia (ER2) sea  $E_e$ . La aplicación de este potencial funcionara como una bomba de succión, empujando todo el hidrógeno difundido en la muestra hacia afuera. Una corriente anódica  $i_1(t)$  fluirá de ET a CE2.

Cuando  $i_1(t)$  sea prácticamente nula se considera que el material tiene una concentración de hidrógeno difundido prácticamente nula. Este potencial  $E_e$  garantizara en la siguiente etapa que todo el hidrógeno que emerge de la muestra sea oxidado.

**Figura 14.** Etapas del ensayo de permeación. I desgasificación, II permeación, III estado estacionario.



- Se llena el compartimiento de generación de hidrógeno con electrolito desaireado. La generación de hidrógeno se inicia al aplicar un potencial catódico específico entre ET y CE1 (contraelectrodo del lado de generación). El valor de este potencial es obtenido por medio de la curva de polarización catódica de la muestra. Al monitorear la curva de corriente  $i_1(t)$  se observa que crece y después de un tiempo llega al estado estacionario, en este momento se interrumpe el ensayo.

### 3.3.3 Cálculo de los parámetros de la cinética de permeación de hidrógeno para el sustrato.

Después de obtener la curva de permeación de hidrógeno, se procede a calcular los parámetros de la cinética de permeación de hidrógeno: coeficiente de difusión aparente  $D$ , permeabilidad  $P_\infty$  y la solubilidad aparente  $S$ .

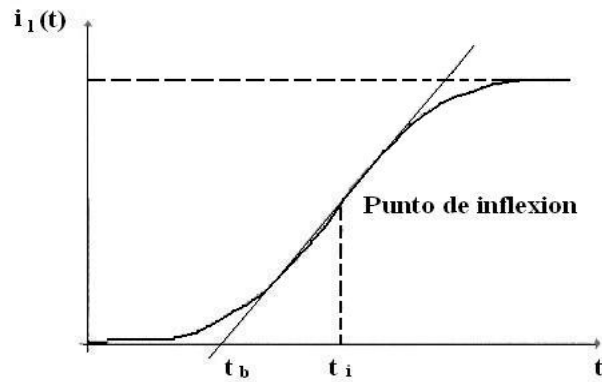
De acuerdo con el método “Non Steady State Time Lag” [25] el coeficiente de difusión aparente del hidrógeno en el sustrato,  $D$ , puede ser calculado de tres formas:

- A partir de la abcisa  $t_i$  del punto de inflexión de la curva de permeación (Figura 15 ) y utilizando la relación:

$$t_i = 0.9055 \frac{l^2}{\pi^2 D} \quad (23)$$

donde  $l$  es el espesor de la muestra.

**Figura 15.** Punto de inflexión y recta tangente para obtener  $t_b$  y  $t_i$



- ii) A partir de la recta tangente en el punto de inflexión de la curva  $i_l(t)$  y determinando  $t_b$  (ver figura 14). La relación entre  $t_b$  y  $D$  es la siguiente:

$$t_b = 0.4985 \frac{l^2}{\pi^2 D} \quad (24)$$

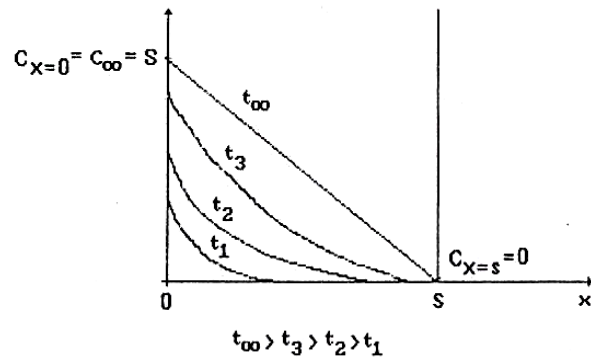
- iii) El tercer método para determinar el coeficiente de difusión es a partir de la curva

$$\text{integral } \int i_l(t) dt$$

Después de obtener el valor de  $D$  se procede a obtener la solubilidad aparente del hidrógeno en el sustrato con base en la primera ley de Fick, aplicada en el estado estacionario ( $t$  muy grande):

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (25)$$

**Figura 16.** Perfiles de concentración de hidrógeno distribuidos en el espesor  $s$  de la muestra y diferentes tiempos.



La figura 16 muestra el perfil de concentración de hidrógeno distribuidos en el espesor del sustrato, se observa que para  $t_{\infty}$  la distribución es lineal y  $C_{\infty}$  representa la solubilidad  $S$  del hidrógeno material.

Si combinamos las ecuaciones (25) y (12) para el estado estacionario se obtiene:

$$i_{\infty} = \frac{D \cdot C_{\infty} \cdot A \cdot F}{l} \quad (26)$$

donde  $l$  es el espesor de la muestra,  $A$  el área en contacto con el electrolito,  $S$  la solubilidad del hidrógeno en el metal,  $F$  la constante de Faraday e  $i_{\infty} = i_1(t)$  en el estado estacionario.

De la ecuación (26) se obtiene el valor de S y a partir de este se llega al valor de la permeabilidad de hidrógeno en el sustrato,  $P_{\infty}$ , por medio de la ecuación:

$$P_{\infty} = D.S = D.C_{\infty} \quad (27)$$

## **4. RESULTADOS EXPERIMENTALES**

### **4.1 CARACTERIZACION DEL SUSTRATO.**

Las muestras utilizadas en los experimentos se elaboraron a partir de láminas de acero SAE 1010. Los resultados obtenidos en el análisis de Espectroscopia Óptica de Emisión (EEO) (Tabla 1) señala que la muestra corresponde a un acero de bajo carbono, con ausencia de elementos formadores de precipitados y aleantes.

La microestructura (Figura 12) esta formada por colonias de perlita (regiones de aparente alto relieve) distribuidas en una matriz ferrítica (fondo gris) con un tamaño de grano número 7 de acuerdo con la norma ASTM E 45, lo cual corresponde a granos con un diámetro promedio de 30  $\mu\text{m}$ .

La rugosidad se midió con el rugosímetro Hommelwerker Tester T500, y el valor promedio fue de  $R_z = 0.31$ , valor característico para un acabado con lija 600.

## **4.2 CARACTERIZACION DEL ACERO IMPLANTADO.**

### **4.2.1 Cambio de coloración superficial.**

Un cambio superficial por efecto de la implantación, observado a simple vista es el de cambio de coloración. El acero implantado toma un color dorado cuya tonalidad depende de la energía de implantación. Este cambio es debido a la formación de la fase  $\epsilon$  del nitruro de hierro <sup>[37]</sup> y la tonalidad se da por la diferencia en la profundidad de la implantación, para 10kV la implantación es más superficial y por lo tanto la concentración de nitrógeno en las primeras capas es mayor que para 20 y 30 kV. Es importante subrayar que el color dorado no es una capa depositada en el acero sino que es el color de la superficie.

### **4.2.2 Simulación de la implantación iónica mediante el código TRIM.**

La simulación de la implantación iónica utilizando la aproximación de colisiones binarias (BCA) se enmarca dentro del método Monte Carlo. En él, se siguen las trayectorias individuales de un gran número de iones tomando de forma aleatoria las condiciones de partida (posición, velocidad). El perfil de impurezas se obtiene calculando el histograma de las posiciones finales de los iones en el material.

La aproximación de colisiones binarias consiste en que al seguir la trayectoria del ión o de cualquier átomo puesto en movimiento, se considera que solo colisiona con el átomo más cercano cada vez. Es decir, en las colisiones sólo intervienen dos partículas. El proyectil perderá, parte de su energía cinética de forma elástica transmitiéndosela al blanco, y otra

parte, de forma inelástica interactuando con los electrones del medio a medida que avanza por este. Cuando la energía cinética del proyectil sea inferior a una energía umbral dada ( $E_T$ ), se considerará que el ión se ha detenido.

Si la energía transferida a un átomo blanco es superior a la energía de enlace, ( $E_b$ ), del átomo con la red cristalina, entonces este átomo será tomado como proyectil secundario. Esto permite contabilizar los defectos producidos por una *cascada* de colisiones tales como: vacantes, intersticios, etc. Dependiendo de si el material del blanco es cristalino o amorfo se han desarrollado dos modelos para tratar el problema usando la misma aproximación BCA.

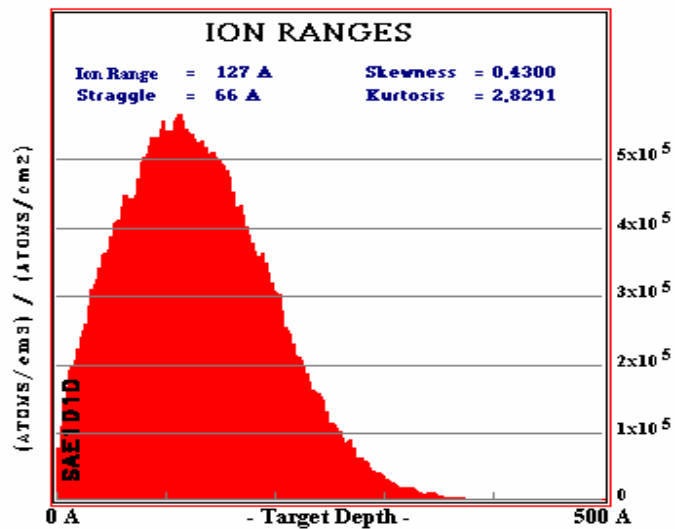
El programa de simulación TRIM (*TRansport of Ions in Matter*) fue desarrollado por Ziegler, Biersack y Littmark <sup>[38]</sup> y sólo permite implantaciones en materiales amorfos. Coincide aceptablemente bien con el experimento. Es un programa de cálculo rápido. Utiliza el concepto de recorrido libre medio para la generación aleatoria de átomos blancos y, el cálculo de las pérdidas electrónicas se hace mediante funciones ajustadas a datos experimentales. En la resolución de las colisiones nucleares emplea una aproximación numérica conocida como *fórmula mágica* para el cálculo de los ángulos de dispersión.

Mediante simulación del proceso de implantación iónica en el acero SAE 1010 de las muestras tipo I, II y III con el código TRIM <sup>[39]</sup>, se obtuvo la distribución de los iones en el espesor de la zona implantada. Para modelar el proceso se supuso que los iones eran

monoenergéticos, e inciden con un ángulo normal a la superficie del acero, y basados en la dosis calculada teóricamente.

La figura 17 muestra el resultado de la simulación con código TRIM para una energía de 10 keV y una dosis de  $1.27 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$  correspondiente a la muestra tipo I. Puede observarse un pico en  $127 \text{ \AA}$  y una profundidad máxima aproximada de  $370 \text{ \AA}$ . El valor de  $127 \text{ \AA}$  es el correspondiente a  $l_c$  en los cálculos de la cinética de permeación para la muestra tipo I.

**Figura 17.** Simulación con código TRIM del perfil de la distribución de iones de nitrógeno implantados en un acero SAE 1010 con energía de 10 keV.



Los resultados para el espesor de la capa implantada  $l_c$  obtenidos con la simulación en el código TRIM para las muestras tipo I, II y III se muestran en la tabla 3.

**Tabla 3.** Dosis y espesor de la capa implantada según el código TRIM.

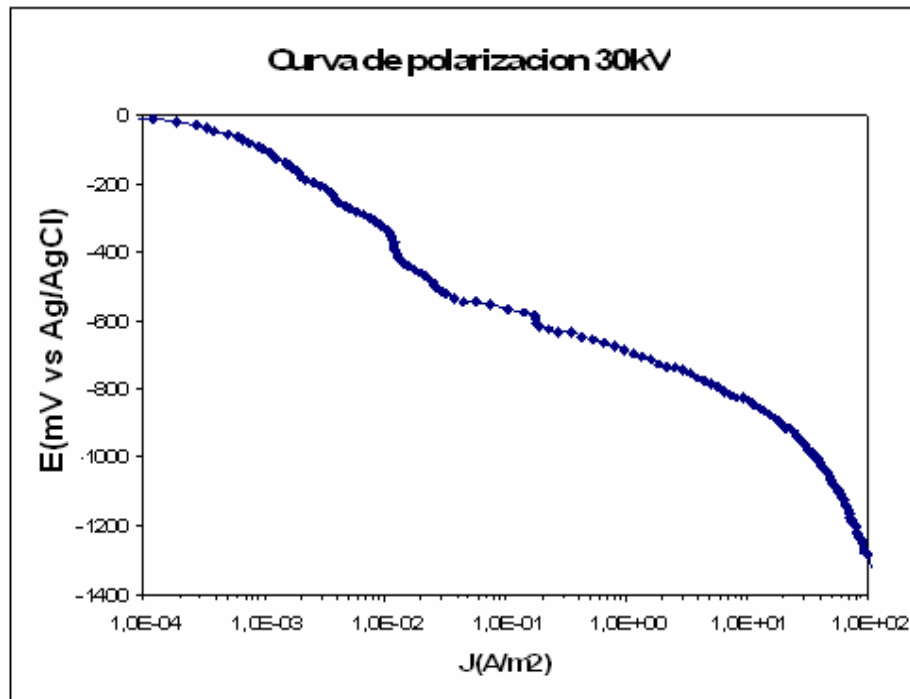
Muestra	Energía (KeV)	Dosis teórica (N <sup>+</sup> / cm <sup>2</sup> )	Espesor de la capa l <sub>c</sub> (Å)
I	10	1.27x10 <sup>17</sup>	127
II	20	1.27x10 <sup>17</sup>	230
III	30	1.27x10 <sup>17</sup>	320

### **4.3 CURVAS DE POLARIZACIÓN Y PERMEACIÓN.**

#### **4.3.1 Curvas de polarización.**

La figura 18 corresponde a la curva de polarización potenciodinámica <sup>[35]</sup> para la muestra tipo III. A partir de esta curva es posible calcular la densidad de la corriente de intercambio. Los cálculos arrojan como resultado  $1 \cdot 10^{-4}$  A/m<sup>2</sup> para la muestra implantada tipo III y para el sustrato la densidad de corriente es de  $2 \cdot 10^{-3}$  A/m<sup>2</sup>.

**Figura 18.** Curva de polarización de la muestra implantada tipo III.



Los cálculos precedentes implican que para mantener un potencial dado en el material implantado es necesario una densidad de corriente menor que para mantener el mismo potencial en el material no implantado, lo cual significa que el sustrato es más fácil de polarizar. Con base en lo anterior se comprueba que la implantación produjo un cambio en el comportamiento electroquímico de la superficie.

Para obtener la misma densidad de corriente en los dos materiales durante la prueba de permeación de hidrógeno se utilizó un potencial de -1.19 V para el sustrato y de -1.5 V para

la muestras implantadas, para mantener igual corriente, el potencial en el material implantado debe ser mayor en modulo que el potencial del material no recubierto.

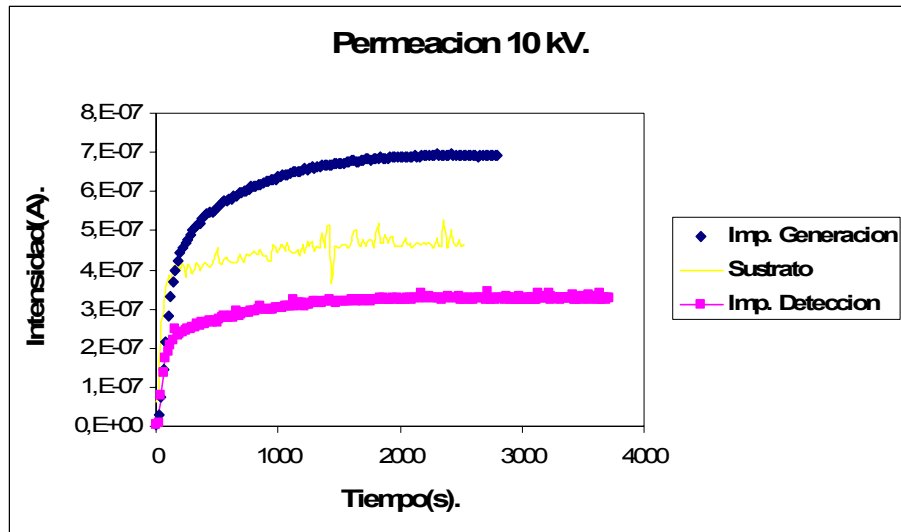
#### **4.3.2 Curvas de permeación de hidrógeno.**

Las figuras 19, 20 y 21 representan la evolución de la corriente de permeación de hidrógeno en el tiempo para las muestras implantadas con iones de nitrógeno a 10kV, 20kV, 30kV muestras tipo I, II y III respectivamente. Como referencia se presenta la curva correspondiente al material sin implantar.

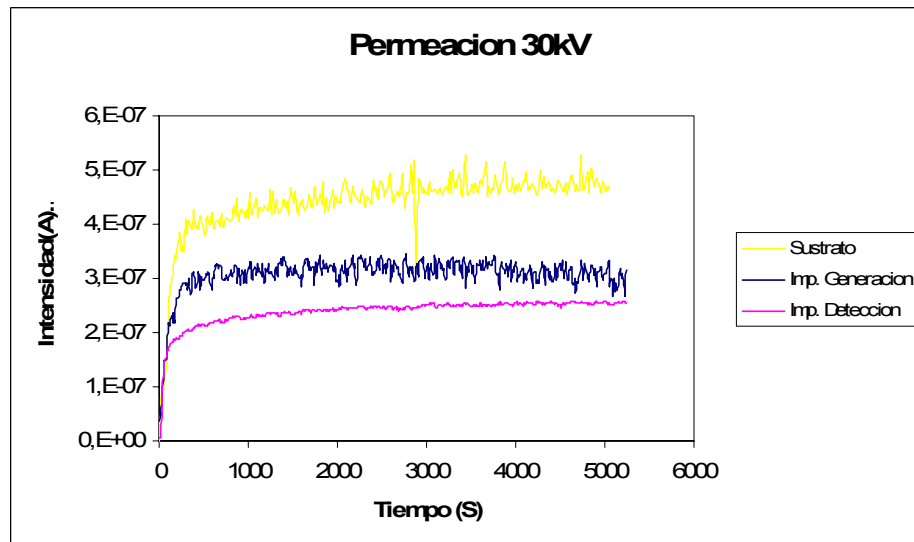
Cada una de las graficas representa para un tipo de muestra implantada los resultados correspondientes a los ensayos de permeación, los cuales fueron conducidos de dos maneras diferentes:

- Generación de hidrógeno del lado de la cara implantada de la muestra (Imp. Generación), polarizada catódicamente y detección de hidrógeno en el sustrato polarizado anódicamente.
- Generación de hidrógeno del lado del sustrato y detección de hidrógeno en la cara implantada (Imp. Detección).

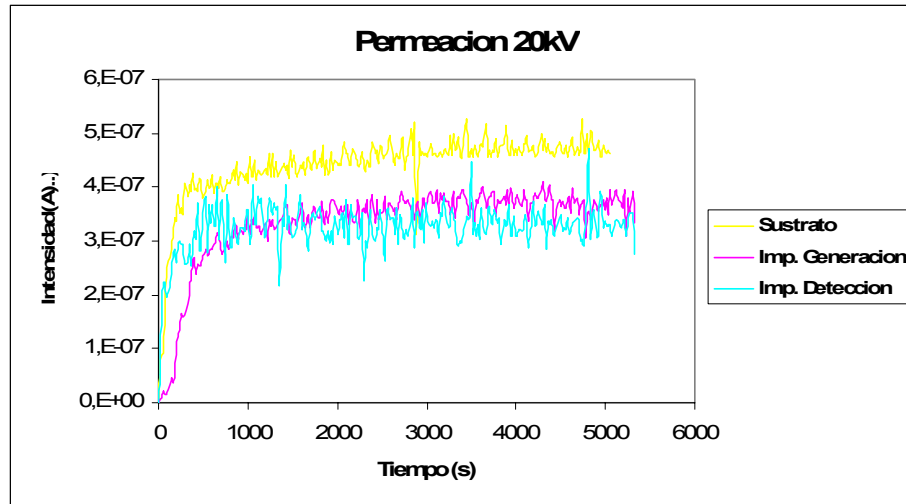
**Figura 19.** Curvas de corriente de permeación para la muestra implantada tipo I.



**Figura 20.** Curvas de corriente de permeación para la muestra implantada tipo III.



**Figura 21.** Curvas de corriente de permeación para la muestra implantada tipo II.



Es importante resaltar que para todas las muestras, el valor de la corriente de permeación de hidrógeno y por lo tanto la permeabilidad en estado estacionario, es mayor en el caso de generación de hidrógeno en el lado implantado que en el caso de generación en la cara sin implantar. La corriente de permeación y la permeabilidad del estado estacionario para generación de hidrógeno en la cara no implantada, es menor en los tres casos con respecto a la corriente y permeabilidad de estado estacionario para el sustrato.

Comparando la permeación de estado estacionario, para el caso de generación de hidrógeno en la cara implantada ( $P_{\infty CS}$ ) para las tres muestras con la del sustrato ( $P_{\infty S}$ ), se observa que para la muestra tipo I es superior a la del sustrato, en la muestra tipo II es inferior e igualmente para la muestra tipo III pero a su vez en esta es inferior al de la muestra tipo II.

Lo anterior nos permite concluir, que si se coloca un acero implantado con nitrógeno de tal manera que su cara implantada este del lado de generación de hidrógeno, el ingreso de hidrógeno dependerá del espesor de la capa implantada y podrá tener el efecto de dificultar o facilitar su entrada, proteger o contaminar de hidrógeno la muestra. Si el acero se coloca con la superficie no implantada del lado de generación bloquea la salida de hidrógeno, casi sin dependencia del espesor de la capa implantada.

## **5. ANALISIS Y DISCUSION DE RESULTADOS.**

### **5.1 ANALISIS METALURGICO DEL ACERO SIN IMPLANTAR.**

La microestructura del acero afecta notablemente los valores correspondientes a la permeabilidad de hidrógeno en estado estacionario y también su solubilidad y difusividad aparente. La literatura reporta que el acero que contiene martensita presenta un coeficiente de difusión menor que para el acero conteniendo una red de perlita alojada en los límites de grano <sup>[40]</sup>.

La microestructura observada por medio de microscopia óptica del acero AISI-SAE 1010 (Figura 12), revela la presencia de una matriz ferrítica con perlita fina distribuida en los límites de grano, la estructura cristalina ferrítica es cúbica centrada en el cuerpo (CCC), lo cual hace que su solubilidad sea reducida pero su difusividad de hidrógeno alta, la cual aumenta con la perlita fina en los límites de grano que ofrece un camino de corto circuito para la difusión de hidrógeno.

Con base en lo anterior se seleccionó el acero AISI-SAE 1010 para el desarrollo del presente trabajo por su alta difusividad de hidrógeno y por ser su permeabilidad detectable mediante la técnica electroquímica utilizada en esta tesis.

La composición química para este acero (Tabla 1) nos indica que es un acero de bajo contenido de carbono y con ausencia de elementos formadores de precipitados, lo cual nos permite descartar la influencia de precipitados de segunda fase o productos de elementos de aleación que puedan afectar los resultados en los ensayos de permeación electroquímica de hidrógeno.

El tamaño de grano es ASTM N° 7 para todas las muestras para evitar errores por no-homogeneidad.

## **5.2 ANALISIS DE PERMEACION DE HIDROGENO DEL ACERO IMPLANTADO.**

El cálculo de los parámetros de permeación de hidrógeno para el acero AISI-SAE 1010 implantado con iones de nitrógeno se realizó de acuerdo con la metodología propuesta por De Miranda y Fassini <sup>[34, 41, 42]</sup> para el caso de materiales recubiertos de n capas.

El material que aquí se analiza está compuesto de dos zonas, el sustrato propiamente y la región implantada, la metodología para determinar los parámetros de la cinética de permeación de hidrógeno para este caso consta de tres etapas:

### **5.2.1. Etapa 1: Cálculo del coeficiente de difusión del sustrato $D_S$ .**

Esta etapa corresponde a un ensayo convencional duplo-potenciostático con el acero sin implantar, de espesor  $l_S$ , en el cual se mide el valor de la corriente de permeación en estado estacionario.

En la sección 1.2.3 ... se presenta el método matemático para calcular a partir de la corriente de permeación en estado estacionario y con ciertas condiciones iniciales y de frontera, la permeabilidad de hidrógeno en estado estacionario  $P_{\infty S}$ , el coeficiente de difusión ( $D_S$ ) y la solubilidad de hidrógeno ( $S_S$ ), para el material sin implantar [25].

### **5.2.2. Etapa 2. Permeación del sustrato al lado implantado.**

Se realiza un ensayo con el acero 1010 implantado de espesor total  $l$ . El lado implantado de la muestra se coloca en la celda de detección y el sustrato del lado de la celda de generación de hidrógeno, con esta disposición experimental se mide la corriente de permeación de hidrógeno en estado estacionario,  $i_{\infty SC}$ .

Con base ... en la sección 1.2.6.2 ... a partir de la corriente de permeación de estado estacionario se calcula la permeabilidad efectiva de hidrógeno del sustrato al lado implantado,  $P_{\infty SC}$ , el coeficiente de difusión efectivo de estado estacionario para el material compuesto,  $\bar{D}$  y el coeficiente de difusión de la capa implantada  $D_C$ .

### 5.2.3. Etapa 3. Permeación del lado implantado al sustrato.

En esta última etapa nuevamente se realiza un ensayo de permeación duplo-potenciostático con el acero 1010 implantado de espesor total  $l$ . El lado implantado de la muestra se coloca en la celda de generación y el sustrato del lado de la celda de detección de hidrógeno. Con esta disposición experimental se mide la corriente de permeación de hidrógeno en estado estacionario,  $i_{\infty CS}$ .

Con base ... en la sección 1.2.6.3 ... a partir de la corriente de permeación de estado estacionario se calcula la permeabilidad efectiva de hidrógeno del lado implantado al sustrato,  $P_{\infty CS}$ . El coeficiente de difusión efectivo para el material compuesto,  $\bar{D}$ , es igual para la segunda y tercera etapa. Conociendo  $\bar{D}$  y  $P_{\infty CS}$  y aplicando las ecuaciones (21) y (22) se obtienen los valores de la solubilidad en la capa implantada  $S_C$  y su permeabilidad intrínseca  $P_{\infty C}$ .

Con base en la información de las figuras 19, 20 y 21 y aplicando las tres etapas anteriores para las muestras tipo I, II y III (Tabla 3) se calcularon para cada muestra los parámetros de permeación de hidrógeno los cuales se reportan en la tabla 4.

El análisis de la tabla 4 para el ensayo de permeación de hidrógeno con el lado implantado de las muestras en la celda de generación permite concluir que, al aumentar la energía de

los iones implantados aumenta la magnitud de la permeación de hidrógeno de estado estacionario,  $P_{\infty CS}$ .

**Tabla 4.** Parámetros de la cinética de permeación de hidrógeno para el sustrato y las muestras implantadas tipos I, II y III.

Material	Espesor Zona Implantada <sub>0</sub> (A)	Coefficiente de Difusión ( $\bar{D}$ ) (m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )	Solubilidad de Hidrogeno (S) (molH.m <sup>-3</sup> )	Permeabilidad de estado estacionario( $P_{\infty}$ ) (molH.m*m <sup>-2</sup> .s <sup>-1</sup> )
Acero sin implantar	-----	$5.55*10^{-10}$	0.098	$5.47*10^{-11}$
Zona implantada	125	$2.03*10^{-14}$	0.21	$4.29*10^{-15}$
	230	$4.13*10^{-14}$	0.11	$4.64*10^{-15}$
	320	$2.75*10^{-14}$	0.12	$3.48*10^{-15}$
Material compuesto	125	$3.73*10^{-10}$	-----	$P_{\infty CS} = 7.86*10^{-11}$ $P_{\infty SC} = 3.68*10^{-11}$
	230	$3.85*10^{-10}$	-----	$P_{\infty CS} = 4.33*10^{-11}$ $P_{\infty SC} = 3.79*10^{-11}$
	320	$2.89*10^{-10}$	-----	$P_{\infty CS} = 3.64*10^{-11}$ $P_{\infty SC} = 2.85*10^{-11}$

Según ... la sección 4.3.1... el material implantado con nitrógeno requiere de un mayor sobrepotencial para la generación de hidrógeno y por lo tanto una mayor cobertura superficial de átomos de hidrógeno adsorbidos ( $\theta$ ), lo cual produce una mayor rata de

absorción de hidrógeno y como consecuencia un aumento del valor del flujo de estado estacionario. En conclusión la magnitud del flujo de hidrógeno de estado estacionario será en general mayor para el caso de la superficie de acero implantada con iones de nitrógeno que para el caso de la superficie de acero sin implantar<sup>[43]</sup>.

Al aumentar la energía de implantación, el pico de la distribución de iones de nitrógeno implantados es más lejano de la superficie implantada de la lámina (Figura 17, Tabla 3) y por lo tanto su efecto sobre el aumento de la cobertura superficial de átomos de hidrógeno adsorbidos ( $\theta$ ) disminuye, llevando a una reducción de la magnitud de la permeación de hidrógeno de estado estacionario,  $P_{\infty CS}$ .

Es importante resaltar que para el caso de la implantación a 10kV la magnitud de la permeación de hidrógeno de estado estacionario,  $P_{\infty CS}$ , es mayor con respecto a la misma magnitud en el sustrato, en este caso la profundidad de implantación es menor y como consecuencia los iones de nitrógeno implantados tienen mayor influencia en el aumento de la cobertura superficial de hidrógeno.

### **5.3. DISEÑO DE REVESTIMIENTOS EN EL ACERO SAE 1010 PARA PROTECCION CONTRA LA ENTRADA DE HIDRÓGENO.**

Las mejoras en las propiedades de trabajo para un acero implantado tales como resistencia al desgaste, dureza, etc., son el resultado de la formación de una microestructura y fases

específicas en la superficie del material implantado. El efecto del haz de iones se presenta en dos regiones cualitativamente diferentes denominadas: la zona implantada o aleada (IZ) y la zona afectada por la implantación (IAZ).

La primera zona esta localizada inmediatamente debajo de la superficie y presenta modificaciones en la composición química. En esta capa se desarrollan defectos puntuales, lazos de dislocaciones, elevadas tensiones residuales, amorfización, segregación inducida por radiación y aumento de la difusión por radiación. La segunda zona comprende una capa subsuperficial de alta densidad de dislocaciones.<sup>[44]</sup>

Con base en los resultados presentados en la tabla 3 podemos observar que es posible utilizar la técnica 3DII a baja presión y alto voltaje para implantar aceros con iones de nitrógeno, variando únicamente el espesor de la capa implantada, y poder determinar el comportamiento de su cinética de permeación en función de la permeabilidad. Lo anterior es posible dado que los parámetros relacionados con el coeficiente de difusión de la capa implantada,  $D_C$ , y su solubilidad  $S_C$ , son intrínsecos para cada tipo de capa.

De lo anterior se desprende que es posible diseñar capas implantadas en el Acero SAE1010, según la posición de la zona implantada en el lado de detección o en el de generación de hidrógeno, que sean respectivamente barreras a la entrada o salida del hidrógeno con relación al material compuesto. Al cambiar el ancho de la capa implantada es posible obtener el efecto opuesto, esto es comportándose como catalizador para la entrada o salida de hidrógeno.<sup>[42]</sup>

### 5.3.1 Condiciones para reducir o aumentar la entrada de hidrógeno en el acero SAE 1010 implantado.

Considerando que en el acero se ha implantado una sola capa y con  $\beta = \frac{l_c}{l}$ , la ecuación (18) se convierte en:

$$\bar{D} = \frac{1}{\left( \frac{1-\beta}{D_s} + \frac{\beta}{D_c} \right)} \quad (28)$$

Combinando las ecuaciones (21) y (28) es posible expresar la permeabilidad del hidrógeno en estado estacionario, con la superficie implantada en el lado de generación de hidrógeno,  $P_{\infty CS}$ , como:

$$P_{\infty CS} = \frac{S_c}{\left( \frac{1-\beta}{D_s} + \frac{\beta}{D_c} \right)} \quad (29)$$

La condición para reducir la penetración de hidrógeno al material es,  $P_{\infty CS} \ll P_{\infty S}$ . Basando el análisis en que no cambian las propiedades intrínsecas de la capa implantada y el sustrato, el que el material se comporte como barrera o como catalizador de hidrógeno lo determina el ancho de la capa implantada. Con base en lo anterior existe un valor crítico de  $\beta$ , ( $\beta_c$ ), para el cual se cumple:

$$P_{\infty CS} = P_S \quad (30)$$

La expresión matemática para calcular el valor de  $\beta_C$ , se obtiene a partir de las ecuaciones (10), (29) y (30):

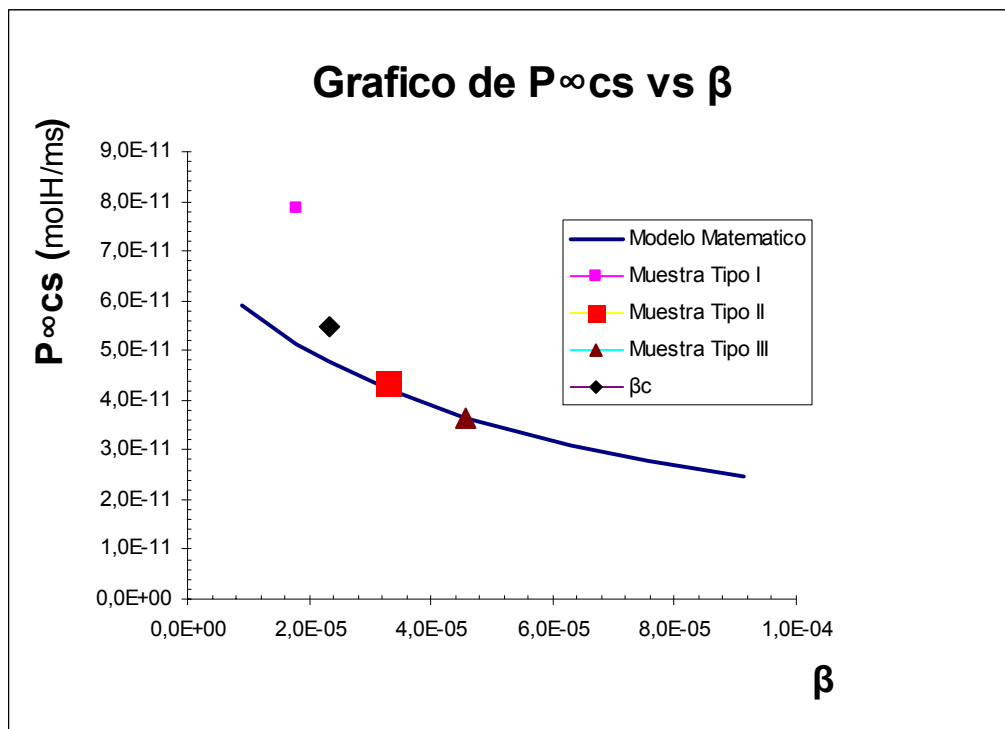
$$\beta_C = \frac{\frac{S_C}{D_S} - 1}{\frac{D_S}{D_C} - 1} \quad (31)$$

El valor de  $\beta_C$  teórico calculado según la ecuación (31) para las muestras utilizadas en este trabajo de  $2.33 \times 10^{-5}$  el cual corresponde a un espesor de la capa implantada de  $163.6 \text{ \AA}$  aproximadamente.

Un análisis de la figura 21 nos dice que la muestra Tipo I (10 kV) tiene un comportamiento que no se ajusta al modelo matemático. El valor de  $\beta_C$  se calcula a partir de los datos de la muestra tipo I, obteniéndose un valor de,  $\beta_C = 2.33 \times 10^{-5}$  y el espesor crítico de la zona implantada es de  $163.59 \times 10^{-10}$  m. Si el espesor de la zona implantada es mayor que el espesor crítico, la superficie implantada impide el ingreso de hidrógeno hacia el material compuesto. Este comportamiento como barrera al paso de hidrógeno se hace mayor con el aumento del espesor de la zona implantada. De igual manera si el acero es implantado con espesores menores al valor crítico, el material se comporta como un catalizador de hidrógeno y al disminuir aun más el espesor, el ingreso de hidrógeno al acero es acelerado.

Las condiciones consideradas sobre el gradiente de concentración de hidrógeno entre las superficies de entrada y salida consideradas en el modelo matemático de este trabajo, son extremas, dado que se considera una concentración de hidrógeno en la superficie de entrada igual a la solubilidad de hidrógeno en el material y en la salida se impone una concentración nula de hidrógeno.

**Figura 22.** Relación entre  $P_{\infty CS}$  y  $\beta$ . Comparación entre valores teóricos y experimentales.



Lo anterior implica, máxima fuerza motriz para la entrada de hidrógeno y por lo tanto máximo flujo de hidrógeno a través del material. En la práctica las condiciones del gradiente no son tan extremas y por lo tanto se espera que la eficiencia como barrera a la

entrada de hidrógeno en un acero, resulte mayor que la estimada por la metodología de permeación de hidrógeno aplicada en el presente trabajo.

### **5.3.2 Condiciones para reducir o aumentar la salida de hidrógeno en el acero SAE 1010 implantado.**

Cuando la superficie implantada esta en el lado de detección, salida de hidrógeno para el material compuesto, para efectos de calculo se considera como una sola capa implantada y el coeficiente de difusión del material compuesto,  $\bar{D}$ , es el mismo que se calculo en la sección 5.3.1, a partir de la ecuación (28). Para este caso la permeabilidad de hidrógeno en estado estacionario se cambia a  $P_{\infty SC}$  y la ecuación (29) se convierte en:

$$P_{\infty SC} = S_s \cdot \bar{D} = \frac{S_s}{\left( \frac{1-\beta}{D_s} + \frac{\beta}{D_c} \right)} \quad (32)$$

De manera análoga a como se hizo en la sección 5.3.1 se obtiene la expresión para el valor de  $\beta_c$ :

$$\beta_c = \frac{1}{D_s - D_c} \quad (33)$$

Se muestra por medio de la ecuación (33) que la efectividad para un espesor de la capa implantada para disminuir o aumentar la salida de hidrógeno, es independiente de las solubilidades de hidrógeno del sustrato y de la zona implantada. Para esta situación, la variable que incide en la eficiencia de la zona implantada como barrera o catalizador para la salida de hidrógeno, es el coeficiente de difusión de hidrógeno de la zona implantada. Entre menor sea el coeficiente de difusión en la zona implantada, mayor es su eficiencia como barrera a la salida de hidrógeno del material compuesto.

## CONCLUSIONES.

- La implantación iónica tridimensional (3DII) en descargas a baja presión produce perfiles de profundidad contra concentración de iones implantados con un pico de concentración relativamente alta, lo cual comprueba que gran parte de los iones implantados tienen aproximadamente la misma energía (monoenergéticos).
- La implantación iónica tridimensional (3DII) en descargas a baja presión modifica superficialmente el acero SAE 1010 y como consecuencia altera el comportamiento del material implantado con relación a los parámetros cinéticos de permeación de hidrógeno del sustrato.
- La entrada de hidrógeno al acero SAE 1010 depende en gran parte de las condiciones energéticas superficiales. Modificaciones superficiales, a partir de la implantación de iones de nitrógeno a baja presión, pueden ser diseñadas de manera tal que actúen como barreras o como catalizadores para la entrada o salida de hidrógeno del acero SAE 1010.
- Se calculó un valor crítico de espesor de la zona implantada para determinar condiciones del espesor para que su comportamiento sea como barrera o como catalizador a la entrada o salida de hidrógeno del material implantado.

## REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- [1] J. Conrad, *J. Appl. Phys.* 62(1987)777.
- [2] J.R. Conrad, R.A. Dodd, F.J. Worzala, and X. Qiu, *Surf. Coatings Technol.* Vol 36 (1988) 927.
- [3] X. Qiu, "Surface Modification of Ti-6Al-4V Alloy by Plasma Source Ion Implantation," PhD. Thesis, University of Wisconsin-Madison, 1990.
- [4] . T. Sheng, S.B. Felch, and C.B. Cooper, *J. Vac. Sci. Technol.* B12(1994)969.
- [5]. Faehl R, DeVolder B and Wood B 1994 *J. Vac. Sci. Technol.* B **12** 884
- [6] Khvesyuk V.I., Tsygankov P.A., *Surface Coating Technol.*, **96** (1997) 68-74
- [7] J.F.Ziegler, J.P.Biersack, and U.Littmark, "The stopping and range of ions in solids", Pergamon Press, Inc., New York, 1985.
- [8] Shamin M., Scheyr J. T. Conrad J.R., *J. Appl. Phys.*, **69**, (1991) 2904-2908
- [9] Shamin M. M., Scheur J.T., Conrad J.R. et al., *J. Appl. Phys.*, **70** (1991) 4756-4759
- [10] JT Scheuer, M.M.Shamin, J.R. Conrad, Measurement of electron emission due to energetic ion bombardment in plasma source ion implantation, *J. Appl. Phys.* 70(9), 1991 4756-4759
- [11] Dulce Moreno, Héctor Jaime, "Implantación Iónica Tridimensional mediante descargas de alto voltaje a bajas presiones del Dispositivo Júpiter", Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, 2002 16.
- [12] Engel A.V. *Ionized Gases*, AIP Press, New York, (1994) 196
- [13] Dulce Moreno, Héctor Jaime, "Implantación Iónica Tridimensional mediante descargas de alto voltaje a bajas presiones del Dispositivo Júpiter", Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, 2002, 73.
- [14] Novikov A.A., *Electron sources based on high voltage glow discharge*, Energoatom, Moscow, (1983) 46

- [15] Zaviyalov M.A., Krendel Y.E., Navikov A.A., Shanturin L.P., Plasma Processes in Electron Guns for Technological Applications, Energoatom, Moscow, 1989 58
- [16] Dulce Moreno, Héctor Jaime, “Implantación Iónica Tridimensional mediante descargas de alto voltaje a bajas presiones del Dispositivo Júpiter”, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, 97, 2002.
- [17] Dulce Moreno, Héctor Jaime, “Implantación Iónica Tridimensional mediante descargas de alto voltaje a bajas presiones del Dispositivo Júpiter”, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, 2002, 71
- [18] K. G. Reddy, S. Arumugam and T. S Lakshmanan, "Hydrogen Embrittlement of Maraging Steel", J. Mat. Sci., vol 27, , 1992, 5159-5162
- [19] H. J. Maier, W. Popp and H. Kaesche, "Effects of Hydrogen on Ductile Fracture of a Spheroidized Low Alloy Steel", Mat. Sci. Eng., vol. A191, 1995, 17-26.
- [20] B. G. Pound, "Hydrogen Trapping in High-Strength Steels", Acta Mater., vol. 46, n. 16, 1998, 5733-5743.
- [21] M. Beghini, G. Benamati, L. Bertini and R. Valentini, "Effect of Hydrogen on Tensile Properties of Martensitic Steels for Fusion Application", Journal of Nuclear Materials, vols. 258-263, 1998, 1295-1299.
- [22] B. G. Pound, "Hydrogen Trapping in High-Strength Steels", Acta Mater., vol. 46, n. 16, 1998, 5733-5743.
- [23] K. Yamakawa and R. Nishimura, "Hydrogen Permeation of Carbon Steel in Weak Alkaline Solution Containing Hydrogen Sulfide and Cyanide Ion", Corrosion, vol. 55, n.1, 1999, 24-30.
- [24] W.F. Smith., “Fundamentos de la ciencia e Ingeniería de Materiales”., Mc Graw Hill., 3ª ed. 125
- [25] N. BOES e H. ZUCHNER, “Electrochemical Methods for Studying Diffusion, Permeation and Solubility of Hydrogen in Metals”., J. Less. Com. Met., vol.49, 1976, 223-240.
- [26] J. CRANK, “Mathematics of Diffusion”, Claredon, Oxford 1956
- [27] H.H.Johnson, Metallurgical Transactions, vol.19A , 1988, 2371-2387.
- [28] Zampronio M A, Bartier O, Chicot D, Lesage J and Miranda P E V Hydrogen diffusion in plasma ion nitrided steel *Defect Diffusion Forum* **143–147** 1997, 939–44.

- [29] Miranda P E V and Fassini F D New methodology for the determination of hydrogen permeation in layered materials *J. Mater. Sci.* **28**, 1993, 5148–54.
- [30] R. Gibala and D. S. DeMiglio, Technical Report, "Hydrogen In Iron and Steels: Interactions, Traps and Crack Paths", Contract DE-AC02-79ER10359.A000, U. S. Department of Energy, 1981, 8-17.
- [31] S.-M Lee and J.-Y. Lee, "The Trapping and Transport Phenomena of Hydrogen in Nickel", *Met. Trans. A*, vol. 17A, 1986, 181-187.
- [32] G. M. Pressouyre, J. Dollet et B. Vieillard-Baron, "Evolution des Connaissances Concernant la Fragilisation des Aciers par L'Hydrogene – Première Partie", *Mem. Et. Scient. Revue Met.*, 1982, 161-176.
- [33] ASH, BARRER e PALMER, "Difusión in Múltiple Laminates", *Brit. J. Appl. Phys.*, vol.16, 1965, 873-884.
- [34] P.E.V. de MIRANDA, F. D. FASSINI, « New Methodology for the Determination of Hydrogen Permeation Parameters in Layered Materials », *Journal of Materials Science*, vol.28, 1993, 5148-5154.
- [35] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. Reference test Method for Making potentiostatic and potentiodynamic polarization. ASTM G-5
- [36] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. Standad Practice for Evaluation Hydrogen Uptake, Permeation and Transport in Metals by Electrochemical Technique. ASTM G – 48-97
- [37] Dulce Moreno, Héctor Jaime., *Implantación Ionica Tridimensional mediante descargas de alto voltaje a bajas presiones del Dispositivo Júpiter.*, Bucaramanga, 2002, 156
- [38] J.F. Ziegler, J.P. Biersack, and U. Littmark. *The stopping and range of ions in solids*. Pergamon Press, New York, 1985.
- [39] Conrads H., Schmidt M., *Plasma Source Sci. Technol.*, vol**9**, 2000, 441-454
- [40] S.L. Ip Chan, "Hydrogen Trapping Ability of Steels with Diferent Microstructures", *Journal of the Chinese Institute of Engineers*, vol 22, n<sub>o</sub> 1, 1999, 43-53.
- [41] F.D. FASSINI, M. A. ZAMPRONIO, P. E. V. de MIRANDA, "Desing of Ion-Implanted Hydrogen Contamination Barrier Layers for Steel", *Corrosion Science*, vol.35, n<sup>os</sup> 1-4,1993, 549-556.

[42] M. A. ZAMPRONIO, F. D. FASSINI, P.E.V. de MIRANDA, “Design of Ion-Implanted Hydrogen Contamination Barrier Layers for Steel”, acito para publicação em Surface & Coatings Technology, vol 67 , nº 3, 1994.

[43] S.C. Chou y M.M. Makhlouf., Metalurgical and Materials Transactions A., 1538, 1999.