

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE GENERAL SAN MARTÍN
COMISIÓN NACIONAL DE ENERGÍA ATÓMICA
INSTITUTO DE TECNOLOGÍA
“Prof. Jorge A. Sabato”**

**Efecto de las tensiones y la deformación plástica en la
difusión de hidrógeno en un acero API 5L X60 (*)**

por Ing. Patricia Castaño Rivera

Director

Dr. Pablo Bruzzoni

(*) Tesis para optar al título de *Doctor en Ciencia y Tecnología, Mención Materiales*

República Argentina

2015

Agradecimientos

Este trabajo pudo realizarse gracias a numerosas personas que de diferente manera me apoyaron. Agradezco primero que todo a Dios, por serlo todo en mi vida, mi felicidad, fortaleza y esperanza.

A mis padres a mi hermano y familiares, quienes siempre han sido incondicionales. Su amor, sus consejos y su acompañamiento me formaron como la persona que soy hoy en día. A mi prima Isabel Cristina quien realizó varias figuras de mi tesis.

A mi director el Doctor Pablo Bruzzoni, porque siempre me acompañó en este proceso, me enseñó, me orientó y me ayudó pacientemente. La formación científica que ahora tengo se la debo en gran parte a él. Siempre tendré presente el ejemplo que me dio como investigador y sus palabras: *“un científico siempre debe ser curioso”*.

A todos los miembros del grupo División Hidrógeno en Materiales perteneciente al Departamento Estructura y Comportamiento, de la Gerencia de Materiales, por su acompañamiento, sus enseñanzas y amable acogida.

A todos los profesores de la carrera de Doctorado del Instituto Sabato, quienes con gran esmero y dedicación me transmitieron invaluable conocimientos.

A los integrantes del laboratorio de Metalografía, siempre estuvieron pendientes de colaborarme en la preparación de las muestras. A los integrantes del laboratorio de Microscopía por su disposición y ayuda en la toma de las micrografías.

Al Doctor Raúl Bolmaro y a Natalia Soledad por su asesoría y ayuda en el análisis de difracción de rayos X para la determinación de las densidades de dislocaciones presentes en el material estudiado y deformado plásticamente.

A Fátima Schulz y a Carolina Hurtado Noreña porque durante el tiempo que estuve en Argentina se convirtieron en grandiosas amigas, que me brindaron cariño y sobre todo sabios consejos.

A mis compañeros del Instituto Sabato, Ana Forte, Zaira Celis, Maia Lani, Maité Ochoa, Carolina Komar, Abner Eduardo Aguilar, Carlos Ararat, Jorge Acosta, Pablo Favilla, Damián

Vázquez y Sebastián Muller. Porque además de sus charlas académicas se convirtieron en excelentes amigos.

A mis amigos y conocidos que estuvieron a la distancia, porque aun así me acompañaron en algún momento de este proceso, me dieron fuerzas para seguir adelante y algunos de ellos me ayudaron a analizar ciertos resultados de la tesis: Ana María Pérez Ceballos, Johanna Castaño, Carolina Arango, María Teresa Vargas, Catalina Valderrama, Jorge Velásquez, Gina Hincapié, Luis Emilio Tobón, Diego Giraldo y Ricardo Emilio Aristizábal.

Proyectos Científico-Tecnológicos

>. Proyecto número PAE 22590. Desarrollo de combustible híbrido gaseoso para medios de transporte público de pasajeros y de carga. Agencia de Promoción Científica y Tecnológica, Argentina. Director: Daniel Miguel Pasquevich. Investigadores integrantes: Ing. Horacio Trigubo, Ing. Daniel Zambrano, Dr. Ovejero García y el Dr. Pablo Bruzzoni, Dr. Ing. Fernando Audebert, Dra. Elena Forlerer. Instituciones donde se realizó el proyecto: UBA, CNEA y UTN. Monto asignado al proyecto \$1'033.924. Fechas de inicio y finalización: 2007-2010.

>. Aspectos de la interacción hidrógeno-aceros: hidrógeno en presencia de tensiones, modelación del atrapamiento, cálculos ab initio. Proyecto Departamental, Departamento Materiales, CAC, CNEA. Fechas de inicio y finalización: 2010-2011. Responsable: Pablo Bruzzoni.

>. Proyecto número PIP 00965/10, del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, Argentina.

Listado de Publicaciones y Eventos

Publicaciones

>. Numerical Study of Hydrogen Trapping: Application to an API 5L X60 Steel. P. Castaño Rivera, V.P. Ramunni, P. Bruzzoni, ISRN Materials Science, vol. 2012, Article ID 945235, 14 pages, 2012. doi:10.5402/2012/945235.

>.Hydrogen trapping in an API 5L X60 steel. P. Castaño Rivera, V. Ramunni, P. Bruzzoni, Corrosion Science, 54 (2012), pp: 106-118. <http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2011.09.008>.

Eventos

>. Estudio de la densidad de dislocaciones y el atrapamiento de hidrógeno en un acero API 5L X60 deformado en frío. P. Castaño Rivera, N. S. De Vincentis, R.E. Bolmaro, P. Bruzzoni. EN: 13° Congreso Internacional en Ciencia y Tecnología de Metalurgia y de Materiales 2013, SAM-CONAMET. Iguazú, Misiones, Argentina. 20 al 23 de Agosto del 2013.

>.Efecto de las Tensiones en la difusión de hidrógeno en un acero API 5L X60. P. Castaño Rivera, P. Bruzzoni. EN: 11° Congreso Binacional de Metalurgia y Materiales SAM/CONAMET 2011, 18 al 21 de Octubre de 2011 - Rosario, Argentina.

>.Difusión de Hidrógeno en un acero API 5L X60 deformado en frío. P. Castaño Rivera, V. Ramunni, P. Bruzzoni. EN: 4° Congreso Nacional y 3° Congreso Iberoamericano de Hidrógeno y Fuentes Sustentables de Energía. Ciudad del Mar del Plata, Argentina, 6 al 9 de Junio de 2011.

>.Determinación de parámetros de difusión y aprisionamiento de Hidrógeno en un acero para gasoductos. P. Castaño Rivera, V.P. Ramunni, P. Bruzzoni. EN: Congreso IBEROMET XI, X CONAMET/SAM, Viña del Mar, Chile, 2 al 5 de Noviembre de 2010.

>.Interacción Hidrógeno-Metal en un acero para gasoductos. P. Castaño Rivera, P. Bruzzoni. EN: Tercer congreso nacional y Segundo congreso Iberoamericano de Hidrógeno y Fuentes Sustentables de Energía "HYFUSEN 2009", San Juan, Argentina, 8 al 12 de Junio de 2009.

Resumen

El estudio de la fragilización de los aceros por efecto del hidrógeno (H) ha sido desarrollado considerablemente por diferentes autores. A partir de esto, se han postulado diferentes mecanismos que pretenden explicar el fenómeno, pero no existe uno que sea definitivo. En la actualidad, el estudio de este tema es de interés porque se pretenden encontrar respuestas a los conceptos no resueltos y porque con el auge de los combustibles base H es necesario encontrar los materiales adecuados para su almacenamiento y transporte.

En esta tesis se estudió la difusión de H en un acero API 5L X60 en la condición de entrega (CE), correspondiente a un material templado y revenido, y además deformado plásticamente por laminación en frío (LF), en diferentes grados de reducción de espesor entre el 2% al 75%. Este estudio se realizó empleando la técnica de permeación de H con detección electroquímica con carga gaseosa, a 30°C, 50°C y 70°C. También se estudió experimentalmente el efecto de tensiones externas de tracción, en la difusión del H en este material en la condición CE. La magnitud de las tensiones está por debajo de la tensión de fluencia del material. Para esto fue necesario el diseño y construcción de un equipo adecuado. Se planteó un método de resolución de la ecuación diferencial de difusión de un soluto como es el H en un material con trampas y a partir de éste se determinaron las energías y densidades de los sitios que actúan como trampas. Por último se calcularon espectros de desorción térmica (TDS), que deberían presentarse en el material de estudio tanto en la condición CE como LF, asumiendo que se cumple el equilibrio local.

Como resultado se obtuvo que el acero API 5L X60 contiene trampas débiles y fuertes, tanto en la condición CE como LF. Una energía de unión crítica ($E_{b,crit}$) se determinó empleando como criterio que la fracción de sitios trampa ocupados por H (θ) es despreciable frente a la unidad para el caso de las trampas débiles pero no para el caso de las trampas fuertes. Como resultado la energía $E_{b,crit}$ fue de 40 kJ/mol, es decir, las trampas débiles tienen una energía $E_b \leq 40$ kJ/mol, mientras que las trampas fuertes tienen una energía $E_b > 40$ kJ/mol. Las trampas débiles se asociaron principalmente a bordes de grano, dislocaciones e interfaces entre las partículas de cementita y la matriz ferrítica. Las trampas fuertes se asociaron principalmente a vacancias, agregados de vacancias y micro cavidades. La deformación plástica disminuyó el coeficiente de difusión aparente (D_{ap}) e incrementó la densidad de sitios trampa asociados a las dislocaciones y a las vacancias. Las tensiones elásticas de tracción externas aumentan reversiblemente la

solubilidad del H en el acero API 5L X60 en la condición CE, pero no el coeficiente D_{ap} . Finalmente se demostró teóricamente que la técnica TDS no revela la existencia de los dos tipos de trampa en este material.

Palabras Clave: hidrógeno, aceros, difusión, trampas, tensiones de tracción.

Abstract

The study about embrittlement of steels by hydrogen (H) effect has been developed by different authors. From this, different mechanisms have been proposed that attempt to explain the phenomenon, but there is not one that is final. At present, the study of this topic is of interest because it is intended find answers to the unsolved concepts and because of the boom of hydrogen fuel is necessary to find suitable materials for its storage and transportation.

In this thesis the diffusion of H was studied in an API 5L X60 steel in the as received condition (AR), corresponding to a quenched and tempering material, and also plastically deformed by cold rolling (CR), in different degrees of reduction thickness between 2% to 75%. This study was conducted using the H permeation technique with electrochemical detection with gaseous charge, to 30 °C, 50 °C and 70 °C. Also, was experimentally studied the effect of external tensile stresses in the diffusion of H in this material in the AR condition. The magnitude of the stresses is below the yield stress of the material. This required the design and construction of a suitable equipment. A method for solving the differential equation of diffusion of a solute as the H in a material with traps was raised and from this the energies and densities of sites that act as traps were determined. Finally thermal desorption spectra (TDS), which should be presented in the studied material both in the AR as CR condition were calculated, assuming the local equilibrium.

As results are obtained that steel API 5L X60 has strong and weak traps, both in the AR as CR condition. A critical energy binding ($E_{b,crit}$) was determined using as criteria that the fraction of sites trap occupied by H (θ) is negligible compared to the unit in the case of weak traps but no in the strong traps case. As a result the energy $E_{b,crit}$ was of 40 kJ/mol, that is, weak traps have an energy $E_b \leq 40$ kJ/mol, while strong traps have an energy $E_b > 40$ kJ/mol. Weak traps were mainly associated with grain boundaries, dislocations, and the interfaces between cementite particles and the ferrite matrix. Strong traps were mainly associated with vacancies, vacancy aggregates and micro cavities. Plastic deformation decreased apparent diffusion coefficient (D_{ap}) and increased the density of trap sites associated with dislocations and vacancies. External elastic tensile stresses increase reversibly the solubility of H in API 5L X60 steel AR, but not affect the D_{ap} coefficient. Finally it was theoretically demonstrated that TDS technique does not reveal the existence of two trap types in this material.

Keywords: hydrogen, steels, diffusion, traps, tensile stresses.

Contenido

Introducción	13
capítulo N° 1	16
Fundamentación Teórica.....	16
1.1. Interacción entre el hidrógeno y un metal.....	16
1.2. Daño por hidrógeno en aceros	20
1.2.1. Ataque por Hidrógeno	21
1.2.2. Fisuración inducida por Hidrógeno.....	21
1.2.3. Fragilización por Hidrógeno.....	21
1.3. Difusión del Hidrógeno en aceros	22
1.3.1. Fenómeno de atrapamiento	23
1.3.1.1. Clasificación de las trampas.....	24
1.3.2. Modelos de la difusión y atrapamiento de hidrógeno en aceros.....	28
1.3.2.1. El modelo de McNabb y Foster	28
1.3.2.2. Modelo de Oriani	30
1.3.2.3. Modelo de Ferris y Turnbull	32
1.4. Técnicas experimentales para estudiar la interacción hidrógeno Metal.....	34
1.4.1. Técnica de permeación de hidrógeno	34
1.4.1.1. Cálculo del coeficiente de Difusión Aparente	38
1.4.1.1.1. Método del time-lag.....	39
1.4.1.1.2. Método del tiempo breakthrough y del tiempo tangente	40
1.4.2. Técnica de desorción térmica	41
1.4.2.1. Modelos para predecir espectros TDS	42
1.4.2.1.1. Modelo cinético de reacción	42
1.4.2.1.2. Modelo del equilibrio local	44
1.4.2.1.3. Modelo de McNabb y Foster	45
1.5. Efecto de la deformación plástica en la difusión de H en aceros.....	46
1.5.1. Antecedentes	46
1.5.2. Vacancias y su interacción con el hidrógeno	48
1.5.3. Dislocaciones y su interacción con el hidrógeno.....	50
1.6. Efecto de una tensión externa sobre el comportamiento del hidrógeno en el hierro y el acero.....	52
1.7. Experimentos de permeación de H en un metal sometido a tensiones externas	57
1.7.1. Efecto sobre la velocidad de permeación en el estado estacionario (i_{ee}).....	57
1.7.2. Efecto sobre la difusividad (D)	60
1.8. Daño por H en aceros API.....	61

capítulo N°2	65
Modelos de cálculo desarrollados	65
2.1. Principios teóricos y consideraciones.....	66
2.1.1. Hipótesis del equilibrio local	69
2.1.2. Trampas fuertes y débiles	70
2.1.2.1. Definición de trampa débil	70
2.1.2.2. Trampas fuertes.....	73
2.2. Descripción del método numérico.....	76
2.3. Procedimiento de ajuste de las curvas calculadas a las curvas experimentales	83
2.4. Energía libre de atrapamiento ΔG	85
2.4.1. Energía libre de atrapamiento, para sitios trampa con carácter débil (ΔG_w) ...	85
2.4.2. Energía libre de atrapamiento, para sitios trampa con carácter fuerte (ΔG_s) ..	90
2.5. Cálculo teórico de los intervalos de energías de unión (E_b) correspondientes a las trampas débiles y fuertes	90
2.5.1. Relación entre la energía de unión y el carácter débil de una trampa.....	92
2.5.2. Relación entre la fracción ocupada de una trampa y el carácter fuerte o débil de ésta. Concepto de energía de unión crítica. Dependencia de las condiciones experimentales.	97
2.5.3. Trampas de muy alta energía.....	102
2.5.3.1. Dependencia de $E'_{b,crit}$ con el coeficiente de difusión $D_{L,w}$	104
2.6. Validación del método por comparación con las predicciones de McNabb y Foster	108
capítulo N°3	112
Procedimiento Experimental	112
3.1. Material	112
3.2. Caracterización del material estudiado	113
3.2.1. Composición Química	114
3.2.2. Microestructura e inclusiones no metálicas	114
3.2.3. Propiedades mecánicas.....	115
3.2.4. Difracción de Rayos X (DRX)	116
3.2.4.1. Determinación de la densidad de dislocaciones	116
3.3. Permeación de hidrógeno	118
3.3.1. Obtención y Preparación de las membranas de permeación.....	118
3.3.2. Técnica de Permeación de Hidrógeno.....	121
3.4. Ensayos de permeación de hidrógeno, aplicando simultáneamente tensiones de tracción.....	124
3.4.1. Preparación de las probetas	124
3.4.2. Equipo de Tracción-Permeación	125

3.4.3. Ensayos de permeación de hidrógeno con detección electroquímica aplicando simultáneamente cargas de tracción durante el proceso de difusión	135
3.4.3.1. Ensayo para la probeta 1TP	135
3.4.3.2. Ensayo para la probeta 2TP	¡Error! Marcador no definido.
<i>Capítulo N° 4</i>	137
<i>Resultados Experimentales</i>	137
4.1. Microestructura e inclusiones no metálicas.....	137
4.2. Propiedades mecánicas	143
4.3. Análisis por difracción de Rayos X (DRX)	145
4.4. Permeación de Hidrógeno	148
4.4.1. Ensayos de Permeación de Hidrógeno con detección electroquímica	148
4.4.1.1. Transitorios para el material en la condición de entrega (CE)	148
4.4.1.2. Transitorios para el material en la condición laminado en frío (LF)	151
4.4.1.2. Dependencia del coeficiente de difusión D_{ap} con la deformación	163
4.4.1.3. Energías de Activación (E_a)	164
4.4.2. Ensayos de permeación con tensiones de tracción	166
<i>Capítulo N° 5</i>	174
<i>Resultados de los cálculos Teóricos</i>	174
5.1. Material API 5L X60 en la condición CE	175
5.2. Material API 5L X60 en la condición LF	181
5.2.1. Ajustes para el primer transitorio creciente c_1 , a 30°C	199
5.3. Variación de los parámetros de atrapamiento de hidrógeno con la deformación plástica	203
5.4. Cálculo de espectros de desorción térmica TDS	210
5.4.1. Efecto de la variación de las condiciones experimentales sobre los espectros TDS	210
5.4.1.1. Efecto de la velocidad de calentamiento (V)	211
5.4.1.2. Espesor (L)	212
5.4.1.3. Concentración de H inicial en sitios normales de la red ($C_{L,0}$)	213
5.4.1.4. Tiempo de espera (t_0)	214
5.4.1.5. Efecto de la deformación plástica ($\% \varepsilon_p$) en los espectros TDS	215
5.4.2. Cálculo de la cantidad de H en las muestras.....	216
5.4.3. Superposición de dos picos de desorción en el espectro TDS ¡Error! Marcador no definido.	
<i>Capítulo N° 6</i>	218
<i>Análisis de Resultados y Discusiones</i>	218
6.1. Estado Estacionario y Coeficiente de Permeación (ϕ).....	218

6.2. Coeficiente de Difusión (D)	221
6.3. Efectos de superficie estudiados mediante cambios en el espesor de las membranas de permeación.....	225
6.4. Ensayos de permeación con tensiones de tracción	231
6.5. Análisis de las trampas en el acero API 5L X60	237
6.5.1. Trampas y su relación con la microestructura	237
6.5.1.1. Trampas débiles.....	237
6.5.1.1.1. Trampas débiles predominantes en las muestras laminadas en frío .	246
6.5.1.2. Trampas fuertes.....	247
6.6. Primer y segundo transitorio a 30°C	251
7. Conclusiones	254
Futuras Líneas de Investigación.....	257
Referencias	258
Apéndice	268

Introducción

Actualmente, es un hecho que el hidrógeno (H) representa un recurso potencial importante para ser empleado como vector de energía no contaminante. El hecho de no ser contaminante se debe a que como subproducto de su combustión deja sólo vapor de agua, a diferencia de los combustibles no renovables tradicionales que además producen dióxido y monóxido de carbono. Además de su aplicación en procesos que involucren combustión directa, los adelantos científicos también están proyectando fuertemente el desarrollo de celdas de combustible de H para vehículos [1][2].

En paralelo, ha surgido la idea de poder emplear las redes de tuberías existentes de transporte de petróleo o gas natural, para el futuro combustible base hidrógeno. Evidentemente esto representaría una gran oportunidad económica. En la década de los 60's, el acero API de grado X52 fue el material empleado inicialmente para las redes de tuberías de transporte, luego en los 70's se emplearon los grados X60-X65 y en los años recientes los grados X70, X80 y X100.

Debido a lo anteriormente mencionado, se ha despertado nuevamente el interés por el estudio de la degradación que causa el hidrógeno en los aceros, dadas las evidencias del daño que ocurre por la interacción del H con la estructura de los metales.

El detrimento de las propiedades mecánicas de los aceros por causa del H es un problema en tuberías de conducción de petróleo, donde el sulfuro de hidrógeno (H_2S) se encuentra siempre presente, en piezas en condiciones ambientales corrosivas que favorezcan la producción de H, en aceros de componentes de generadores o conductores de vapor, calderas, etc. Es decir en todo componente base hierro que en servicio interactúe con alguna forma de H. El mecanismo de degradación del H en el acero ha sido ampliamente estudiado, aun así no existe una teoría definitiva para ello.

La técnica experimental más empleada para el estudio de la difusión de H consiste en ensayos de permeación de H con detección electroquímica, a partir de los cuales se determinan principalmente parámetros de difusión como son: el coeficiente de permeación relacionado con la solubilidad del H en el material, coeficiente de difusión aparente relacionado con la velocidad de avance del H que atraviesa el material, y energías y densidades de sitios trampa. Los sitios trampa son generalmente asociados a defectos microestructurales del material donde el H queda retenido reversible o irreversiblemente,

a unas condiciones determinadas de tiempo y temperatura. La magnitud de la energía de interacción entre estos defectos con el H atómico que se encuentra como soluto en la red cristalina del acero indica la capacidad de atrapamiento, esto es a mayor interacción más difícil le es al H salir de dicho sitio para continuar avanzando por la red cristalina del material.

Otra técnica complementaria a la anterior es la desorción térmica, que consiste en calentar un material previamente cargado con H y determinar ciertas temperaturas específicas en las cuales ocurre una liberación considerable del H. Estos ensayos permiten determinar principalmente las energías de activación de las trampas contenidas en el material y por ende su caracterización.

Los cálculos numéricos, generalmente desarrollados por diferencias o elementos finitos son también herramientas que en la actualidad se emplean en el estudio de la fragilización de H en aceros. A partir de esto se predicen entre otros: concentraciones de H críticas en el material a partir de las cuales ocurre la fragilización, proceso del transporte de H a través del material, proceso del avance de la fisura por efecto del H, etc.

Por lo mencionado anteriormente, en este trabajo se estudió la difusión de hidrógeno en un acero API 5L X60 proveniente de un caño sin costura, que es empleado en tuberías de conducción de petróleo y gas y que por lo tanto las líneas existentes de este material podrían utilizarse a futuro para el transporte del combustible de H. Las condiciones estudiadas para este material fueron de entrega, correspondiente a un acero templado y revenido, y la segunda condición fue deformado plásticamente por laminación en frío en diferentes grados de porcentaje de reducción de espesor del 2% al 75 %. También se estudió el efecto de las tensiones externas de tracción sobre el proceso de difusión de este material, en la condición de entrega, dado que en servicio las tuberías están sometidas a presiones externas de este tipo.

De esta forma, se plantearon los siguientes objetivos como directrices para el desarrollo de esta tesis:

1. Estudiar el efecto de las tensiones externas de tracción sobre la difusión de hidrógeno en un acero API 5L X60 en la condición de entrega.
2. Estudiar el efecto de la deformación plástica en la difusión de hidrógeno en un acero API 5L X60 a partir de la determinación y variación de los parámetros de difusión y atrapamiento.

3. Caracterizar el tipo de trampas para el H presentes en el material API 5L X60 tanto en la condición de entrega como deformado plásticamente por laminación en frío.

Capítulo N° 1

Fundamentación Teórica

1.1. Interacción entre el hidrógeno y un metal

El hidrógeno (H) es un elemento que se caracteriza por su capacidad de reaccionar con otros elementos diferentes, incluso a bajas temperaturas. De manera general, se pueden mencionar tres características que se relacionan con su reactividad [3]: a) posee una electronegatividad de valor medio: 2,1 según la escala de Pauling, pudiendo formar distintos tipos de enlace según el elemento al que se una, b) tiene un tamaño atómico pequeño: 0,529 Å medido como el radio de Bohr de un átomo neutro de hidrógeno (H^0) y c) su masa atómica es baja: 1,00797 uma.

Existe una relación de equilibrio termodinámico entre el hidrógeno gaseoso y el hidrógeno disuelto en el interior del metal, tal como se expresa a continuación [4]:



Esta reacción puede ser descrita en tres etapas: a) *fisisorción* que ocurre cuando las moléculas de $H_{2(g)}$ llegan a la superficie metálica y se adhieren físicamente a ella predominantemente por fuerzas de Van der Waals, b) *quimisorción* donde las moléculas de H se disocian como consecuencia de una reacción química con los átomos de la superficie metálica y c) la *absorción* que consiste en que el H atómico proveniente de la quimisorción disociativa ingresa al interior del metal, con la probable consecuencia de su migración a través de él. La incorporación de H gaseoso a la red metálica ocurre entonces en sucesivas etapas. El proceso global puede escribirse de la siguiente manera:



La solubilidad es una de las propiedades por medio de la cual se ha estudiado la interacción hidrógeno metal (H-M). Sievert fue el primero en determinar la solubilidad del H en el hierro y además en plantear un diagrama de fases para este sistema con bastante exactitud. La Ley de Sievert indica que la concentración en equilibrio del H en el metal (C_H) es proporcional a la raíz cuadrada de la presión del hidrógeno gaseoso [5], según la siguiente ecuación:

$$C_H = S \times \sqrt{P_{H_2}} \quad (1.3)$$

Donde S es la constante de proporcionalidad o constante de Sievert.

La solubilidad del H en el hierro, no sólo depende de la presión P_{H_2} sino también de la temperatura y de la estructura cristalina, como se indica en el diagrama termodinámico del sistema Fe-H, de la figura 1.1 [6]. Del diagrama, para temperaturas superiores a 400°C, se observa que a una misma presión, la solubilidad del H en el hierro aumenta con el incremento de la temperatura, esto se debe a que la disolución del H en el hierro es un proceso endotérmico. A una presión de 1 atm la solubilidad es mayor en la fase líquida que en las sólidas. Y entre las fases sólidas, es mayor en la fase γ .

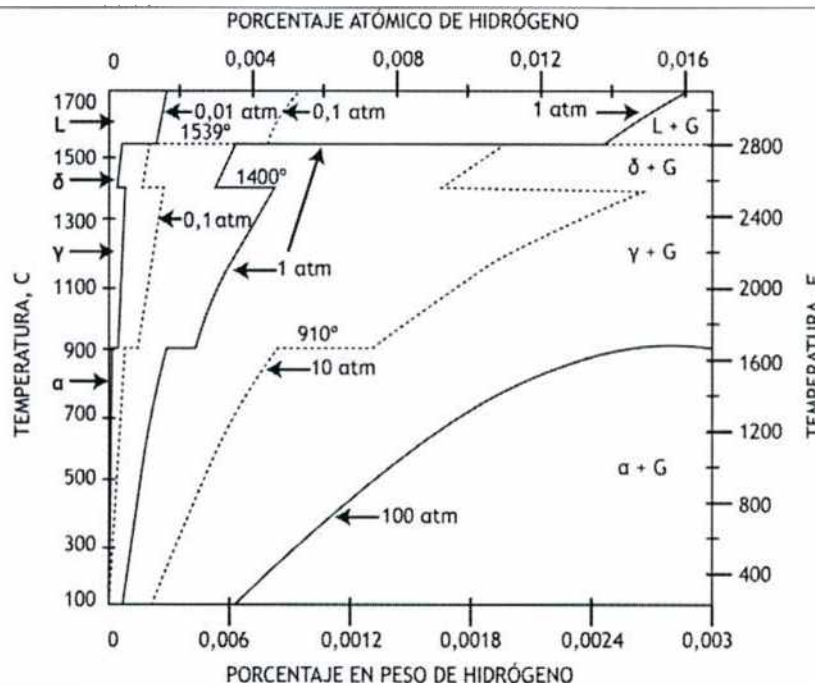


Figura 1.1. Diagrama de equilibrio para el sistema Fe-H [6].

La dependencia de la solubilidad con la temperatura se presenta a continuación.

Desde el punto de vista termodinámico la disolución del H en un metal puede ser considerada como una reacción química, en la cual el reactivo es el H molecular en estado gaseoso y el producto es el H atómico disuelto en el metal. El potencial químico o energía libre molar parcial de cada una de estas especies puede expresarse de la siguiente manera:

$$G_{H_2}^g = G_{H_2}^{0,g} + RT \ln(p_{H_2} \beta) \quad (1.4)$$

$$G_H^m = G_H^{0,m} + RT \ln(c_H \gamma) \quad (1.5)$$

Donde $\bar{G}_{H_2}^g$ y $\bar{G}_H^m$ son las energías libres molares parciales del H en fase gaseosa (g) y el H en solución sólida en el metal (m) respectivamente, $\bar{G}_{H_2}^{0,g}$ y $\bar{G}_H^{0,m}$ son las energías libres de los respectivos estados estándar, R es la constante de los gases, T la temperatura absoluta, p_{H_2} la presión parcial de H, c_H es la concentración molar de H en solución sólida, β es el coeficiente de fugacidad y γ es el coeficiente de actividad. Cuando la reacción de disolución alcanza el equilibrio se igualan las respectivas energías libres molares parciales. Teniendo en cuenta la estequiometría de la reacción expresada en la ecuación 1.2, esta igualdad se expresa así: $1/2 \bar{G}_{H_2}^g = \bar{G}_H^m$. Reemplazando energías por las expresiones 1.4 y 1.5 se obtiene la siguiente ecuación:

$$\frac{1}{2} \bar{G}_{H_2}^{0,g} + RT \ln \sqrt{p_{H_2} \beta} = \bar{G}_H^{0,m} + RT \ln(c_H \gamma) \quad (1.6)$$

Al reordenar la ecuación anterior se obtiene:

$$\frac{1}{2} \bar{G}_{H_2}^{0,g} - \bar{G}_H^{0,m} = RT(\ln(c_H \gamma) - \ln \sqrt{p_{H_2} \beta}) \quad (1.7)$$

$$\frac{c_H \gamma}{\sqrt{p_{H_2} \beta}} = \exp\left(-\frac{\bar{G}_H^{0,m} - 1/2 \bar{G}_{H_2}^{0,g}}{RT}\right) \quad (1.8)$$

Teniendo en cuenta que $a = c_H \gamma$ es la actividad de H en el metal y $f = p_{H_2} \beta$ es la fugacidad del H gaseoso, y que las energías libres indicadas como estados estándar en la ecuación 1.8 dependen solamente de la temperatura, se define la constante de equilibrio K en la forma usual de la termodinámica, en función de la diferencia de energía libre entre los dos estados estándar:

$$K = \exp\left(-\frac{\bar{G}_H^{0,m} - 1/2 \bar{G}_{H_2}^{0,g}}{RT}\right) \quad (1.9)$$

Esta constante de equilibrio, es la que establece la relación entre la actividad termodinámica del H en solución sólida (H_{sol}) y la fugacidad del H gaseoso ($H_{2(g)}$):

$K = a / f^{1/2}$. En esta tesis se adopta, el estado tipo o estándar de H gaseoso a 1 atm, tanto para el H en fase gaseosa como para el H en solución sólida. El coeficiente de actividad γ es independiente de C_H , a bajas concentraciones. Similarmente el coeficiente de fugacidad β es prácticamente igual a la unidad a bajas presiones. De esta manera puede escribirse la ley de Sievert como:

$$C_H = (K/\gamma) \times \beta^{1/2} \times \sqrt{P_{H_2}} \quad \therefore \quad S = (K/\gamma) \times \beta^{1/2} \quad (1.10)$$

Donde además, $\ln K = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R}$, con ΔH° definida como el cambio estándar de entalpía para la reacción de disolución y ΔS° el cambio de entropía entre los estados estándar de la reacción 1.2. La constante de Sievert S toma los siguientes valores para las estructuras cristalinas del hierro, cúbica centrada en las caras o gamma (fcc ó γ) y cúbica centrada en el cuerpo o alfa (bcc ó α) [7]:

$$\log S (\alpha) = -1418/T + 1,628 \quad (1.11)$$

$$\log S (\gamma) = -1182/T + 1,628 \quad (1.12)$$

Donde, T es la temperatura en grados kelvin y S está expresada ppm H atm^{-1/2}.

En la tabla 1.1, se indican valores adicionales de la constante S determinados por otros autores, para el hierro α puro y recocido. La constante S cumple con la expresión $S = S_0 \exp(-E_s/RT)$, donde E_s es la energía de disolución del H en el hierro- α . En la tabla se agrega el valor de S a 25 °C calculado a partir de la ecuación anterior y la ecuación 1.11.

Tabla 1.1. Valores de la constante de Sievert para el hierro puro y recocido, a 25 °C.

Referencia	S_0 (mol _H cm ⁻³ bar ^{-1/2})	E_s (kJ/mol)	S (mol _H cm ⁻³ bar ^{-1/2}) (25 °C)	Comentarios
Quick y Johnson [8]	$8,19 \times 10^{-1}$	28,60	$7,99 \times 10^{-6}$	322 K-779 K
Kiuchi y McLellan [9]	$1,10 \times 10^4 \times (T(K))^{-7/4}$	25,94	$1,46 \times 10^{-5}$	T<300 K
Riecke y Bohnenkamp [10] Chaudhary y Riecke [11]	$5,02 \times 10^{-4}$	30,15	$2,61 \times 10^{-9}$	-
Página web "Key to Metals" [7]	$3,32 \times 10^{-4}$	27,15	$5,79 \times 10^{-9}$	Ecuación (1.11)

Previamente se indicó, que la interacción H-M puede ocurrir cuando el medio presenta una fuente de H en fase gaseosa. Sin embargo, el H también puede provenir de un medio acuoso. En este caso, se produce una reacción catódica de reducción de los iones de H en

solución. El ión de H gana un electrón y se transforma en un átomo de H que se adsorbe sobre la superficie del metal y eventualmente ingresa al interior del metal. La reacción catódica puede ocurrir por distintas causas: A). La muestra a hidrogenar se conecta como el cátodo de una celda electroquímica y mediante un circuito externo se suministran los electrones para la reducción del ión de H; B). Tiene lugar la siguiente reacción de corrosión:



En la cual la reducción del ión de H es la semirreacción catódica: $2y H^+ + 2y e^- \rightarrow 2y H_{(ads)}$.

El H atómico adsorbido puede migrar dentro de la matriz del metal, o puede recombinarse en la superficie externa de éste para formar H molecular y desprenderse en forma gaseosa.

En el estudio de la interacción H-M, se encuentra una fuerte discusión en la literatura [12], sobre el estado del H en el interior de los metales, ya sea como ión (H^+ , H^-) o átomo neutro (H^0). Para mencionar algunas de ellas, hay dos modelos que sugieren el estado ionizado del H. Según el concepto de electronegatividad de Pauling, el estado del H en la red del metal es como anión (H^-) y en este caso los electrones del metal tienden a llenar los estados semi-ocupados del H. Según el modelo de bandas rígidas, el hidrógeno se encuentra como protón (H^+) y aporta su electrón a la banda de conducción del metal. Otras consideraciones indican que cuando los átomos de H se encuentran en un ambiente metálico el electrón del H, que no está enlazado, apantalla los protones de éste, haciendo parecer al átomo de H disuelto como si estuviese neutro [13]. En las investigaciones realizadas sobre permeación y difusión de H se considera que cuando éste se disuelve en la red cristalina, lo hace en su forma atómica, migrando a través de la red en este estado.

1.2. Daño por hidrógeno en aceros

El hidrógeno es un soluto pernicioso en el acero, incluso en muy bajas concentraciones puede generar cambios importantes en sus propiedades, como por ejemplo disminuir su ductilidad y su fractoténacidad, es decir empobrece su capacidad de absorber energía. Existen diferentes tipos de daño por H, así como también diversos mecanismos asociados a éstos, pero un compendio aceptable es la siguiente clasificación: *ataque por hidrógeno*, *fisuración inducida por hidrógeno* y *fragilización asistida por hidrógeno*.

1.2.1. Ataque por hidrógeno

Ocurre en condiciones de alta temperatura y presión, generalmente a temperaturas superiores a 200°C. Bajo estas condiciones, el H reacciona con el carbono que se encuentra en los carburos presentes del material y consecuentemente se forman burbujas de metano (CH_4 (g)). Las moléculas atrapadas generan altas tensiones localizadas que a su vez causan la formación de microfisuras. La descarburización y la disolución de los precipitados debilitan la resistencia del material y es considerado un daño irreversible [14].

1.2.2. Fisuración inducida por hidrógeno

El H atómico se acumula en los defectos cristalinos, allí se recombina y forma H molecular que por su tamaño no puede difundir. Al aumentar la concentración local de H, se forman ampollas que crecen y se rompen. Por ende, se generan microfisuras en estas regiones. Este tipo de daño se ha presentado en aceros ferríticos de baja resistencia y en aceros martensíticos revenidos. No es factor indispensable la presencia de tensiones externas [15].

1.2.3. Fragilización por hidrógeno

Este fenómeno, que se conoce más en la actualidad como *fisuración asistida por hidrógeno* [16], consiste en el detrimento de las propiedades del material, en presencia de H. Como consecuencia el componente afectado sometido a cargas estáticas falla subcríticamente. El fenómeno ocurre a temperatura ambiente o cercana a ésta.

Distintas teorías han intentado explicar el mecanismo de este fenómeno, en todas ellas se plantea que en un material susceptible a la fragilización, en presencia de tensiones de tracción y de H, es necesario llegar a una concentración crítica de H en la punta de una fisura, para que ésta se propague. A continuación se indican las teorías más importantes sobre los posibles mecanismos atomísticos que ocurren:

- *Teoría de la Presión Interna:* propuesta por Zapffe y Sims [17]. En esta teoría los átomos de H difunden y se acumulan en diferentes defectos estructurales tales como sulfuros de manganeso elongados, inclusiones base óxidos globulares, carbonitruros de titanio y vanadio, dislocaciones, bordes de grano y regiones con alta concentración de tensiones de tracción. De esta forma, el H atómico se recombina en estos sitios como H molecular, como consecuencia se generan altas presiones internas que favorecen el crecimiento de cavidades y la propagación de fisuras. La resistencia a la fractura del material disminuye.
- *Decohesión favorecida por hidrógeno:* fue sugerida inicialmente por Troiano [18] y luego desarrollada por Oriani y col [19][20]. Esta teoría indica que el H se acumula

en la punta de una fisura, reduciendo la fuerza de enlace cohesivo entre los átomos del metal, esto genera que las tensiones locales necesarias para la apertura de la fisura sean de menor magnitud que en el caso de no estar presente el H. La acumulación de H en la punta de la fisura puede darse por la dilatación de la red debida a las tensiones elásticas hidrostáticas presentes o por el atrapamiento de H. Este mecanismo es aún debatido, dado que no hay evidencias experimentales directas de él.

- *Plasticidad localizada afectada por hidrógeno*: Beachem [21] propuso que el H facilita el proceso de deformación plástica localizada que causan las dislocaciones, generando a nivel macroscópico el crecimiento de la fisura subcríticamente. De esta teoría dos variaciones son propuestas: A) *La adsorción inducida por la emisión de dislocaciones* y B) *La plasticidad localizada favorecida por hidrógeno*. En el primer caso Lynch [22], argumentó que justo en la superficie de la punta de una fisura, que es donde el H se localiza, ocurre la emisión de dislocaciones que favorecen la deformación plástica localizada. En el segundo caso Tabata y Birnbaum [23], indican que el H favorece la movilidad de las dislocaciones, resultando una deformación plástica local extrema y suficiente para el crecimiento de la fisura. Se diferencia del primer caso en que el H se acumula en el núcleo de las dislocaciones, esto disminuye las energías elásticas de interacción entre dislocaciones y por ende la tensión necesaria para su deslizamiento disminuye.

A nivel macroscópico y desde el punto de vista de la fractomecánica, la tenacidad a la fractura (K_{IC}) y la velocidad de propagación (da/dt) son afectadas por la fragilización por H. En presencia de H el umbral del factor de intensidad disminuye (K_{IH}), factor que depende tanto de la microestructura del material como de la concentración o presión parcial del H. Mientras que da/dt , en general se ve favorecida, ésta se encuentra relacionada con el coeficiente de difusión del H en el material, es decir con la velocidad de suministro de H hacia la punta de la fisura [24].

1.3. Difusión del hidrógeno en aceros

La fuerza impulsora para la difusión del H en la red cristalina de un metal se debe a la presencia de un gradiente de potencial químico (μ) [25]:

$$J = -D \text{ grad } \mu \quad (1.14)$$

Donde, J es el flujo de la especie que difunde y D es el coeficiente de difusión de la especie en la red. De esta forma, el H en su estado atómico difunde de una región de

mayor a menor μ para alcanzar el equilibrio. El gradiente de μ en la red, se da a su vez, por un gradiente de: la componente hidrostática de un campo de tensiones elásticas, la concentración de la especie que difunde en el metal, un campo eléctrico o de un gradiente de la temperatura [26], [27].

Usualmente, la difusión se interpreta a partir de las ecuaciones de la ley de Fick:

$$J = -D \text{ grad } C; \text{ y } \partial C / \partial t = D \nabla^2 C \quad (1.15)$$

Donde, el gradiente es el de la concentración de la especie que difunde en el metal (C) y t es el tiempo.

En el caso de los aceros, la difusión de H se da vía sitios intersticiales normales de la red (INR). En el hierro γ la difusión se da a través de los sitios intersticiales octaédricos, mientras que en el hierro α ocurre por los sitios intersticiales tetraédricos.

La difusión clásica, postula que el movimiento de los átomos de H entre sitios adyacentes de la red corresponde a un proceso térmicamente activado, caracterizado por el salto de los átomos de un sitio a otro.

La difusividad (D) depende de la temperatura y obedece a la ley de Arrhenius:

$$D = D_0 \exp(-\Delta H / RT) \quad (1.16)$$

Donde D_0 es un factor pre-exponencial relacionado con la frecuencia de intentos de saltos, ΔH es la entalpía de activación para que el salto ocurra, R es la constante de los gases (8,3144 J/mol K) y T la temperatura absoluta.

Un mecanismo alternativo de difusión es el provisto por la mecánica cuántica, en el cual el movimiento de los átomos se da vía tunelaje cuántico entre los sitios intersticiales [3]. En este trabajo no se ahonda en este último tipo de difusión.

Por otro lado, ciertos autores [28] [29], han planteado que la difusión del H se da también gracias al deslizamiento de las dislocaciones. Esto ocurre porque al moverse las dislocaciones transportan consigo el H atómico que se encuentra atrapado en el núcleo de ellas.

1.3.1. Fenómeno de atrapamiento

En el estudio de la difusión de H en aceros, se encontró que los defectos de la red cristalina actúan como sitios que anclan al H, a temperaturas a las que normalmente difundiría si no estuviesen presentes, retardando su migración. A estos sitios se les denomina *trampas* y el *fenómeno de atrapamiento* fue postulado por primera vez por Darken y Smith [30]. Ellos observaron que la velocidad de absorción del H era mayor que la

velocidad de su evolución y de salida a partir del acero trabajado en frío que estudiaron. También observaron que el tiempo que se requería para que la mitad del H cargado saliera era mayor que el tiempo para que esta misma cantidad fuese absorbida. La mayor influencia de las trampas se da a bajas temperaturas, inferiores a 200°C.

Desde un punto de vista termodinámico, Oriani [31] definió las trampas como los sitios en la red donde la energía para el H es menor que en los sitios intersticiales normales (INR). En la figura 1.2, se muestra el modelo propuesto por él, donde $|\Delta E_x|$ es la diferencia entre los niveles de energía de un sitio INR y la trampa, E_a es la energía de activación para el salto entre sitios INR separados por una distancia λ , también conocida como energía de difusión (E_d) y E' es la barrera de energía adicional que el H debe superar para que ingrese a la trampa desde un sitio INR.

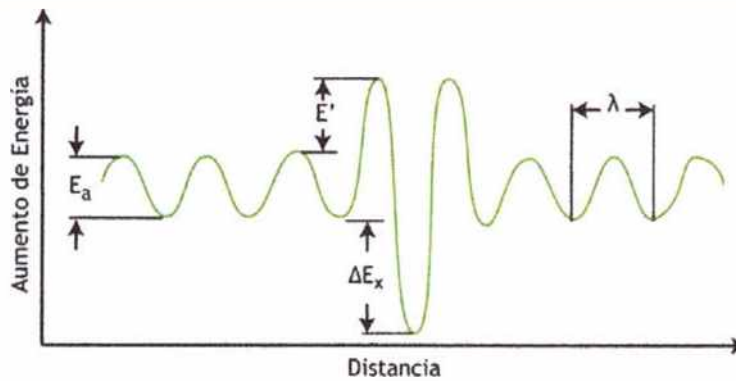


Figura 1.2. Modelo de atrapamiento propuesto por Oriani.

1.3.1.1. Clasificación de las trampas

Pressouyre [32], clasificó las trampas según un carácter *atractivo* o *físico* así:

- **Trampas atractivas:** son los sitios o regiones de la red que se caracterizan porque ejercen sobre el H una fuerza atractiva, a su vez, esta fuerza puede darse por la presencia de campos eléctricos, campos de tensión, gradientes de temperatura o gradientes de μ . En el caso de los campos eléctricos ocurre que el H disuelto en el hierro cede su electrón al gas de electrones del metal, así que cuando hay un defecto, éste crea una vacancia electrónica que atrae al H con el fin de alcanzar la neutralidad local. En el hierro, esto se cumple para las impurezas atómicas de elementos que se encuentren a la izquierda del hierro en la tabla periódica.
- **Trampas físicas:** se relacionan a los defectos o discontinuidades de la red. La distorsión de la red genera regiones energéticamente más favorables para el

alojamiento del H. Es el caso de los bordes de grano, cavidades, interfaces entre los precipitados y la matriz.

- *Trampas mixtas*: son aquellas que tienen las dos características mencionadas previamente, es decir resultan de una distorsión de la red y ejercen una fuerza de atracción sobre el H. Es el caso de las dislocaciones de borde, debido a que el carácter atractivo es generado por el campo de tensiones, mientras que el carácter físico resulta de la deformación de la red en el núcleo de la dislocación.

Otra clasificación de las trampas, se relaciona con la probabilidad de que un átomo de H pueda salir de un sitio de la red en el que se encuentra atrapado, bajo condiciones de temperatura y presión definidas. Esto conlleva a la definición de trampas *reversibles* o *irreversibles*:

- *Trampas reversibles*: son los sitios en los cuales el H permanece por un tiempo superior al que permanecería en un sitio *INR*, pero bajo las mismas condiciones le es posible salir de él. De esta forma las trampas reversibles pueden comportarse como sumideros o fuentes de H. Entre las trampas reversibles son consideradas: las dislocaciones y los bordes de grano.
- *Trampas irreversibles*: según Ferris y Turnbull [33] estas trampas se definen como pozos de un potencial energético tan profundo que a una temperatura en particular, no hay la suficiente energía térmica como para que el átomo de H atrapado pueda salir del pozo y ubicarse en un sitio *INR*. Entre las trampas irreversibles, algunos autores han determinado las siguientes: la cementita en la bainita [34] y los precipitados como lo es el carburo de titanio [35].

Según M.A. Mohtadi-Bonab y col. [34] las trampas reversibles liberan el H incluso a temperatura ambiente, mientras que las irreversibles sólo lo liberan a una temperatura crítica. El carácter reversible o irreversible de una trampa también se asocia a la energía de unión (binding energy: E_b) del H con la trampa, siendo este concepto equivalente a la energía $|\Delta E_x|$ del modelo de Oriani. Así que, una trampa será reversible si $E_b < 60 \text{ kJ/mol}$ e irreversible si $E_b \geq 60 \text{ kJ/mol}$ [36].

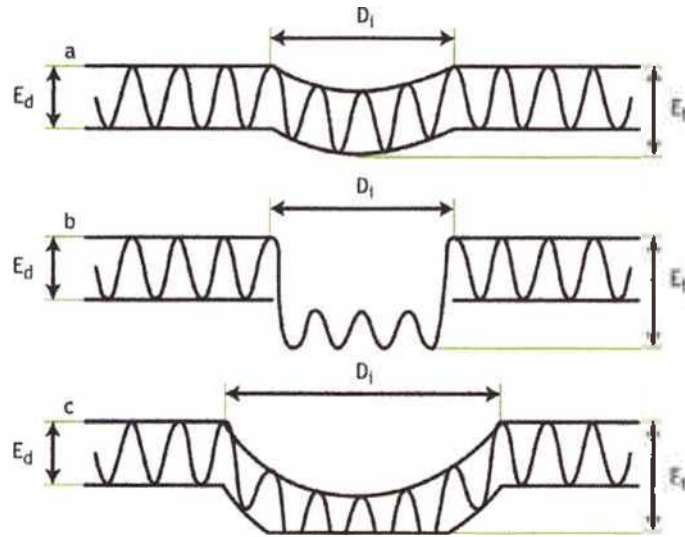


Figura 1.3. Clasificación de las trampas según Pressouyre. A) Trampas Atractivas, B) Trampas Físicas, C) Trampas Mixtas. Energía de difusión (E_d), profundidad de la trampa (E_t), dimensión de la red afectada por una región de atrapamiento (D_l).

En la literatura, también se encuentra la definición de trampas *saturables* e *insaturables* [37]. Una trampa *saturable* tiene una naturaleza física tal que puede acomodar solamente un número finito de átomos de H. En contraste, una trampa *insaturable* puede acomodar un número de átomos que crece continuamente a medida que el potencial químico del hidrógeno aumenta. Ejemplo de trampas insaturables son las cavidades, en ellas el H puede recombinarse y permanecer como molécula.

Pressouyre también clasifica las trampas según su tamaño como: puntuales, lineales, bidimensionales y de volumen. En la tabla 1.2 se presentan las energías de algunas de estas trampas referidas a la energía de un sitio *INR* y su carácter de reversibilidad.

Tabla 1.2. Trampas según su tamaño y energías de interacción entre el H y aceros, a temperatura ambiente [32].

TIPO DE TRAMPA	EJEMPLO	ENERGÍA DE INTERACCIÓN (kJ/mol)	Carácter de reversibilidad
Puntual	Vacancia	1-10	Reversible
	Átomo sustitucional		
Lineal	Dislocaciones	24-30	Reversible
Bidimensional	Bordes de Grano	26-58	Reversible
	Interfaces matriz-precipitado	78-95	Irreversible
Tridimensionales	Cavidades	>29	-
	Partículas	-	-

Como se verá en la sección 1.5.2 de este capítulo, tabla 1.4, los estudios actuales sobre cálculos de primeros principios *ab-initio* indican que por ejemplo las energías de interacción entre el H y las vacancias en hierro- α son superiores a las indicadas por Pressouyre. El rango de energías reportado es de 54 a 66 kJ/mol (0,56 eV - 0,69 eV).

También es debatible la energía que reporta Pressouyre para las interfaces matriz precipitado. Específicamente para el caso de la interface cementita-ferrita, las energías de interacción con el H pueden llegar a ser similares a las de las dislocaciones. Robertson y Thompson (1980) [38], por ejemplo estudiaron la difusión de H en un acero AISI 1045, encontrando trampas que atribuyeron a las interfaces entre la ferrita y los carburos como lo es la cementita. Las energías reportadas están en el rango entre 18,41 a 36,40 kJ/mol.

Otro aspecto debatible es la consideración de que las trampas con altas energías de unión son irreversibles. Por ejemplo, a altas temperaturas, las trampas con energías de unión de entre 78 a 95 kJ/mol pueden comportarse como reversibles. En cuanto a esto, puede realizarse un análisis simple, considerando un proceso de liberación de trampas con el tiempo. Donde el estado inicial $t = 0$ corresponde a aquél en el cual hay una fracción de trampas ocupadas por H (θ_0) que a medida que el tiempo aumenta se vacían. Esto se representa según la ecuación: $\theta = \theta_0 e^{(-pt)}$. Donde, θ es la fracción de trampas ocupadas por H en un tiempo $t > 0$, p es la frecuencia de saltos del H desde la trampa a un sitio INR y t el tiempo. A su vez, p se obtiene según la ecuación $p = p_0 e^{\left(-\frac{E_a}{RT}\right)}$. Donde, E_a es la energía de activación del proceso de desatrapamiento del H, R la constante de los gases y T la temperatura. La frecuencia de intentos de saltos p_0 es estimada como un valor aproximado a $6,26 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$ que corresponde al valor de $D_{0,L} / a^2$ [39]. Siendo $D_{0,L}$ una constante de

difusión de la red libre de defectos que para el hierro puro recocido es de $5,12 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$ y a es el parámetro de red que para este mismo caso corresponde a 0,286 nm. La energía de activación para que ocurra la difusión en un material con trampas (E_a) se considera que es: $E_a \approx E_D + E_b$, donde E_D es la energía de barrera necesaria para que ocurra la difusión en sitios INR y correspondiente a 4150 J/mol para el hierro puro recocido [10] y E_b es la energía de unión de la trampa con el H. De esta forma, se calculó $\frac{\theta}{\theta_0}$ que sería la fracción

de trampas iniciales que aún permanecen con H al cabo de un tiempo $t > 0$, para los valores mínimo y máximo de energías 78 y 95 kJ/mol respectivamente, que Pressouyre indica corresponden a las trampas irreversibles. De este análisis se encuentra que para una temperatura de 298 K y en un tiempo correspondiente a 1 día, la fracción de trampas iniciales ocupas por H con una energía E_b de 78 kJ/mol prácticamente es igual a cero, mientras que aquellas trampas con una energía E_b de 95 kJ/mol permanecen llenas en una fracción del 80% con respecto a la fracción de trampas iniciales θ_0 . A un tiempo de un mes, las trampas con 95 kJ/mol ya pueden considerarse que se han vaciado, obteniéndose un valor $\frac{\theta}{\theta_0} = 0,000994$.

Lo anterior muestra la importancia de tener en cuenta el tiempo y la temperatura a la cual se estaría definiendo si un sistema con trampas es irreversible o no, puesto que por ejemplo para un tiempo de 1 día y a 298 K, las trampas con 78 kJ/mol teóricamente no se considerarían irreversibles, igual razonamiento para las trampas con 95 kJ/mol para un tiempo de 1 mes.

Sin embargo, a pesar de las discrepancias, se ha querido mostrar en esta sección el hecho de que a partir de la magnitud de las energías de interacción entre el H y un defecto, diversos autores han clasificado las trampas según su capacidad de atrapamiento, que será mayor a mayor energía de interacción.

1.3.2. Modelos de la difusión y atrapamiento de hidrógeno en aceros

1.3.2.1. El modelo de McNabb y Foster

Dado que la difusión del H en los aceros a temperaturas inferiores de 400°C aparentemente no cumple con la ley de Fick, por el fenómeno de atrapamiento, McNabb y Foster [40] propusieron un modelo físico de difusión de H en una red con sitios fijos y uniformemente distribuidos, que actúan como trampas para el H.

Para ello, consideraron un solo tipo de trampa, saturable y modificaron la segunda ley de Fick, adicionando a ella el término relacionado con el atrapamiento ($N \times \partial\theta / \partial t$):

$$\frac{\partial C}{\partial t} + N \frac{\partial \theta}{\partial t} = \nabla(D \nabla C) \quad (1.17)$$

Donde, C es la concentración del hidrógeno que difunde, N es la densidad de los sitios trampa, θ la fracción de sitios trampa ocupados por H y D es el coeficiente de difusión del hidrógeno en la red, el cual es a su vez independiente de C , θ y de las coordenadas x , y , z .

Al considerar la velocidad de intercambio de átomos de hidrógeno entre la población atrapada y la población que difunde, en un volumen pequeño δV , la velocidad de incremento del número de átomos de hidrógeno en la población atrapada ($N \times \partial \theta / \partial t$) es igual a la diferencia existente entre las velocidades de captura ($kCN(1-\theta)$) y liberación ($pN\theta$), es decir:

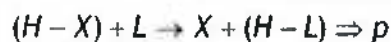
$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = kC(1-\theta) - p\theta \quad (1.18)$$

Donde k y p son las constantes cinéticas de captura y liberación respectivamente. Las reacciones en cada caso se pueden escribir como se indica a continuación.

Re acción de atrapamiento o captura



Re acción de desatrapamiento o liberación



Donde L es un sitio normal de la red y X un sitio trampa para el hidrógeno (H)

Estas constantes son consideradas dependientes de la temperatura y de la naturaleza de la trampa, e independientes de la concentración del hidrógeno ya sea aquél atrapado o que difunde. Las ecuaciones 1.17 y 1.18 son adimensionalizadas como se indica a continuación:

$$\frac{\partial u}{\partial \tau} + \frac{\partial \omega}{\partial \tau} = \nabla^2 u; \quad \frac{\partial \omega}{\partial \tau} = \lambda u - \mu \omega - \omega u \quad (1.19)$$

Donde, $u = C/C_0$ y C_0 es definido como la concentración de H de referencia, que en la práctica corresponde a la concentración inicial ($t = 0$), en algún punto de frontera, generalmente definido como la superficie de entrada del H ($x = 0$); $\omega = (N/C_0) \times \theta$; y $\tau = Dt/L^2$ es el tiempo adimensional, siendo L una dimensión característica del sistema, por ejemplo el espesor de la membrana a través de la cual el H difunde.

Las constantes λ, ν, μ , serán entonces los parámetros que controlen las ecuaciones de difusión y son definidas como:

$$\lambda = N k L^2 / D; \quad \nu = C_0 k L^2 / D; \quad \mu = p L^2 / D \quad (1.20)$$

La constante λ está relacionada con la capacidad de las trampas existentes en el sistema para retener hidrógeno; la constante ν tiene que ver con la actividad de hidrógeno o el poder hidrogenante del medio; y la constante μ es la relación entre las constantes de tiempo para la liberación del hidrógeno (p) y para la difusión (L^2/D).

Cuando $C_0 \gg N$, el fenómeno de atrapamiento no es relevante (ω es despreciable), en este caso el sistema está sujeto a las ecuaciones simples de difusión y el coeficiente de difusión del hidrógeno en el material será igual al coeficiente de difusión de una red libre de trampas (D_L). Por el contrario si C_0 es muy chico, el término ω de la ecuación 1.19 se hace despreciable y el sistema de ecuaciones es lineal.

1.3.2.2. Modelo de Oriani

El modelo de Oriani [31] es un caso particular del modelo de McNabb y Foster. En efecto, Oriani retomó los planteamientos de McNabb y Foster, concentrándose en el concepto del “equilibrio local”. Esto es, hay un equilibrio en la transferencia del H desde un sitio normal de la red (L) a un sitio trampa (X), que se puede representar según la siguiente ecuación:



Donde ΔE_x es la diferencia de energía entre el estado energético del H en la red y en un sitio trampa (ver figura 1.2), en este sentido la diferencia ΔE_x es negativa porque los sitios trampa representan un estado energético más favorable o de menor energía para el H que los sitios normales.

La palabra “local” se refiere a que en cada posición del material hay un potencial químico del H diferente, ya que se trata de un sistema de difusión. Sin embargo, en una posición determinada, hay una igualdad entre el potencial químico del H en las trampas y en los sitios INR.

Es así como, el H puede ocupar dos tipos de sitios, los normales de la red y las trampas. Sin embargo, se supone que los sitios trampa estarán en menor cantidad que los normales y por lo tanto se cumple que la densidad de sitios trampa (N_x) será mucho menor que la densidad de sitios normales (N_L).

Al considerar que $N_x \ll N_L$ la población de trampas no reducirá apreciablemente la sección transversal de difusión en la red normal. Esto conlleva a poder escribir la ecuación de la primera ley de Fick, para el flujo de hidrógeno (J) en términos de solamente la ocupación de los sitios normales:

$$J = -D_L \frac{dC_L}{dx} \quad (1.22)$$

Donde, C_L es la concentración de hidrógeno en los sitios normales de la red y D_L es el coeficiente de difusión del hidrógeno en la red libre de defectos.

Sin embargo, experimentalmente se mide la relación entre J y la concentración total de hidrógeno, (C_T), esta última definida como: $C_T = C_x + C_L$, donde C_x es la concentración de H en sitios trampa. De esta forma, el flujo puede ser expresado en términos de la concentración total como:

$$J = -D_{ap} \frac{dC_T}{dx} \quad (1.23)$$

Donde, D_{ap} es un coeficiente de difusión aparente.

Surge el interrogante de si la ecuación 1.23 es válida y si D_{ap} es realmente una constante. La respuesta es que sí, en la medida en que se verifiquen dos condiciones: A). Equilibrio local y B). Fracción de trampas ocupadas despreciable frente a la unidad. En ese caso D_{ap} es constante y es posible relacionar D_L con D_{ap} , como se mostrará a continuación.

El concepto de equilibrio local consiste en que, en un dado punto del sistema, la población de H atrapado está en equilibrio con la población en los sitios *INR*, tanto en el estado estacionario, donde J es independiente del tiempo, como durante el transitorio de difusión. Igualando las ecuaciones 1.22 y 1.23 se obtiene que:

$$D_{ap} = D_L \frac{dC_L}{dC_T} \quad (1.24)$$

Además, de la ecuación 1.21 se puede obtener una expresión para la constante de equilibrio K , en términos de las actividades:

$$K = \frac{a_x}{a_L} \quad (1.25)$$

Donde, a_x es la actividad de H en los sitios trampa y a_L la actividad de H en los sitios normales.

Al considerar que los sitios INR y las trampas son poblaciones finitas y que no hay interacción entre sitios, las actividades pueden expresarse en términos de la fracción de ocupancia, así:

$$a_x = \frac{\theta_x}{1-\theta_x}; \quad a_L = \frac{\theta_L}{1-\theta_L} \quad (1.26)$$

Al considerar $\theta_L \ll 1$ en la ecuación 1.26, y las ecuaciones 1.26 en 1.25 la constante de equilibrio queda definida como:

$$K = \frac{\theta_x}{\theta_L(1-\theta_x)} \quad (1.27)$$

Las densidades (N_x ó N_L), definidas como la cantidad de sitios por unidad de volumen, se relacionan a su vez con la concentración y la fracción de ocupancia según las ecuaciones:

$$C_x = N_x \theta_x; \quad C_L = N_L \theta_L \quad (1.28)$$

Así que de las ecuaciones 1.24, 1.27 y 1.28 se obtiene:

$$D_{ap} = D_L \left[\frac{C_L}{C_L + C_x(1-\theta_x)} \right] \quad (1.29)$$

Y además, si $\theta_x \ll 1$, la ecuación 1.29 se transforma en:

$$D_{ap} = \frac{D_L}{1 + K \frac{N_x}{N_L}} \quad (1.30)$$

Para que el intercambio de H entre sitios normales de la red y las trampas llegue a un estado de equilibrio local es necesario que el tiempo de la difusión L^2/D sea lo suficientemente grande en comparación con el tiempo involucrado en la reacción de atrapamiento. Un tamaño de muestra grande y un coeficiente de difusión bajo favorecen esta condición. Por otra parte, si $\theta_x = 1$, es decir, si hay una alta actividad del medio hidrogenante se cumple que $D_{ap} = D_L$. Esto indica que la difusión no es afectada por el atrapamiento.

1.3.2.3. Modelo de Ferris y Turnbull

Ferris y Turnbull [33], plantearon un modelo matemático retomando la teoría de McNabb y Foster, para explicar el transporte de H en metales, específicamente en aceros. Pero a

diferencia de ellos consideraron un sitio más de ocupancia para el H, que corresponde a las trampas de carácter irreversible. Así que, los sitios de ocupancia para el H son tres: los sitios *INR*, las trampas del tipo reversible y además las trampas del tipo irreversible.

En este modelo, al igual que en el de McNabb y Foster, y el de Oriani se considera a las trampas como saturables y aisladas, esto último significa que el H atómico que sale de una trampa reversible, no salta para ubicarse inmediatamente en otra trampa, sino en un sitio *INR*.

Asumiendo que el coeficiente de difusión y la solubilidad del H son uniformes en todo el metal, plantean las siguientes ecuaciones de difusión, en su forma unidimensional:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - N_r \frac{\partial \theta_r}{\partial t} - N_i \frac{\partial \theta_i}{\partial t} \quad (1.31)$$

$$\frac{\partial \theta_r}{\partial t} = k_r C (1 - \theta_r) - p \theta_r \quad (1.32)$$

$$\frac{\partial \theta_i}{\partial t} = k_i C (1 - \theta_i) \quad (1.33)$$

Donde, C es el número de átomos por unidad de volumen, N es la cantidad de trampas por unidad de volumen, θ es la fracción de N trampas ocupadas por H, k y p son las constantes cinéticas de atrapamiento y liberación respectivamente, t es el tiempo y D es el coeficiente de difusión de los átomos de H en la red. Los subíndices r e i denotan el carácter de la trampa, ya sea reversible o irreversible, respectivamente.

La ecuación 1.31, significa que el cambio de la concentración de los átomos que se ubican en los *INR* depende de la difusión, de la velocidad de pérdida de los átomos que son atrapados por las trampas reversibles o irreversibles y de la velocidad de ganancia de átomos de H a partir y únicamente de las trampas reversibles. Las trampas se saturan cuando θ_i ó θ_r son aproximadamente la unidad.

Para una membrana de espesor L y si la superficie de entrada de H se define como $x = 0$, las condiciones de contorno son:

$$t = 0, \text{ para todo } x, C = 0$$

$$t > 0, x = 0, C = 0$$

$$x = L, C = C_0$$

La condición $C = C_0$, indica que sobre la superficie de entrada se alcanza una concentración constante mediante algún método de carga, ya sea gaseosa, catódica, etc. Al igual que McNabb y Foster, Ferris y Turnbull indican que para facilidad en el tratamiento matemático, las ecuaciones 1.31 a 1.33 pueden ser adimensionalizadas. Para ello se define: $\tau = Dt/L^2$; $X = x/L$; $u = C/C_0$; $v = N_r\theta_r/C_0$; $w = N_i\theta_i/C_0$; $\lambda = N_rk_rL^2/D$; $\kappa = N_ik_iL^2/D$; $\mu = \rho L^2/D$; $\rho = C_0/N_r$, $\nu = C_0/N_i$.

Entonces las ecuaciones de continuidad resultan ser las siguientes:

$$\frac{\partial u}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 u}{\partial X^2} - \lambda u(1 - \rho v) + \mu v - \kappa u(1 - \nu w) \quad (1.34)$$

$$\frac{\partial v}{\partial \tau} = \lambda u(1 - \rho v) - \mu v \quad (1.35)$$

$$\frac{\partial w}{\partial \tau} = \kappa u(1 - \nu w) \quad (1.36)$$

Donde las condiciones de contorno serían:

$$\begin{aligned} \tau = 0 \quad u = v = w = 0 \\ \tau > 0 \quad X = 0 \quad u = 0 \\ \quad \quad X = 1 \quad u = 1 \end{aligned}$$

Si $\rho = \nu = 0$, las ecuaciones tienen solución analítica. Pero dada la presencia de los productos uw y uv la solución al sistema se realizaría por métodos numéricos.

1.4. Técnicas experimentales para estudiar la interacción hidrógeno metal

1.4.1. Técnica de permeación de hidrógeno

Los ensayos de permeación se realizan en una delgada lámina del metal a estudiar, llamada membrana de permeación. Una de las caras de la membrana (superficie de entrada) se pone en contacto con el H. En la cara opuesta (superficie de salida) se detecta el hidrógeno que llega después de haber difundido a través de la membrana. Las técnicas de introducción y detección del hidrógeno son diversas. Por ejemplo, el hidrógeno puede introducirse a partir de una reacción de corrosión, por impacto de átomos de H, por carga catódica o en fase gaseosa. La detección puede llevarse a cabo por un método volumétrico, electroquímico, cromatográfico, por espectrometría de masas, etc. La membrana de permeación generalmente es plana, de espesor L y para efectos de los cálculos teóricos generalmente es considerada como una placa infinita. Idealmente, el

pasaje del H es perpendicular a la lámina. Son tres los factores que influyen sobre el resultado del ensayo: la superficie de entrada, el material en sí y la superficie de salida.

A continuación se describe el principio y el equipo para realizar ensayos de permeación con carga gaseosa y detección electroquímica. La figura 1.4 es un esquema de la celda de permeación que se emplea para realizar estos ensayos.

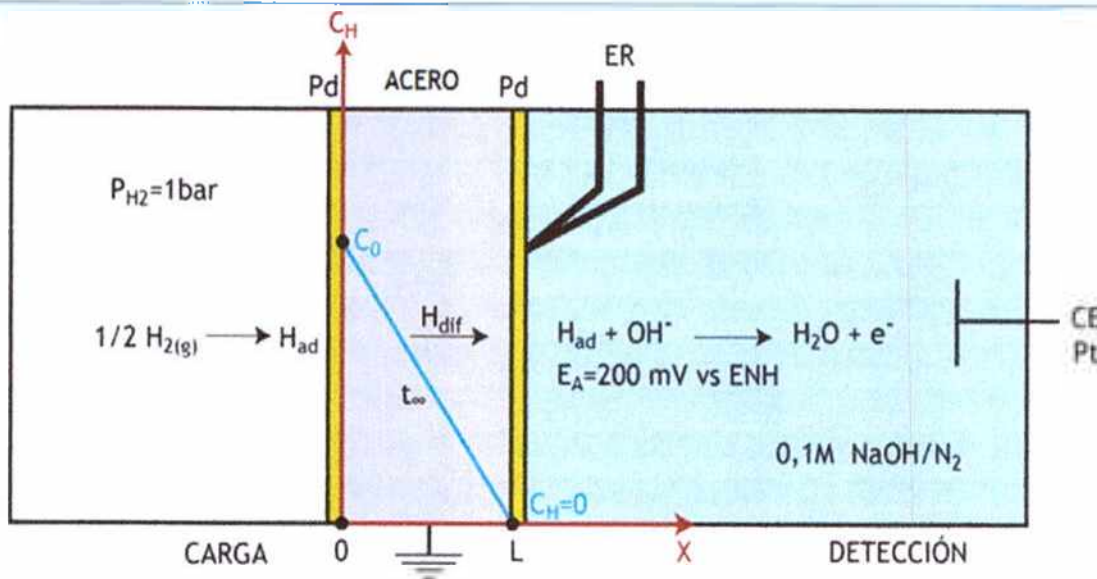


Figura 1.4. Esquema de la celda de permeación para el caso de una membrana de hierro (Fe), recubierta con paladio (Pd) en ambas superficies y carga de H gaseosa. Riecke [41].

El equipo puede tener diferentes variaciones, pero en general consta de dos compartimentos separados por la membrana de permeación. En uno de los compartimentos se encuentra el medio hidrogenante que está en contacto con la superficie de entrada del material. El segundo compartimento, es una celda electroquímica, en la cual la superficie de salida hace la función de electrodo de trabajo. La contabilización del H emergente, se realiza en este compartimento, donde la superficie de salida polarizada anódicamente favorece la siguiente reacción de oxidación del H:



El electrón que se desprende, circula por un circuito externo de un potenciostato y se contabiliza como la densidad de corriente de H (i [A/cm^2]). El potencial al que se mantiene la superficie de salida es tal que la concentración de H allí siempre es prácticamente igual a cero. De esta forma se garantiza que todos los átomos de H que llegan a la superficie de salida sean detectados.

Cuando la carga de H se mantiene durante el ensayo, la superficie de entrada debe permanecer a una concentración fija de H (C_0). La densidad de corriente detectada a la salida varía hasta llegar a un *estado estacionario* donde permanece constante. En el momento en el que la carga es retirada, la densidad de corriente detectada empieza a disminuir hasta llegar a cero.

De esta forma, el resultado del ensayo es una curva de i [A/cm^2] en función del tiempo t [s] donde, para el primer caso anteriormente mencionado corresponde a una curva *creciente de permeación* y para el segundo caso una *curva decreciente*. Esto se indica en la figura 1.5.

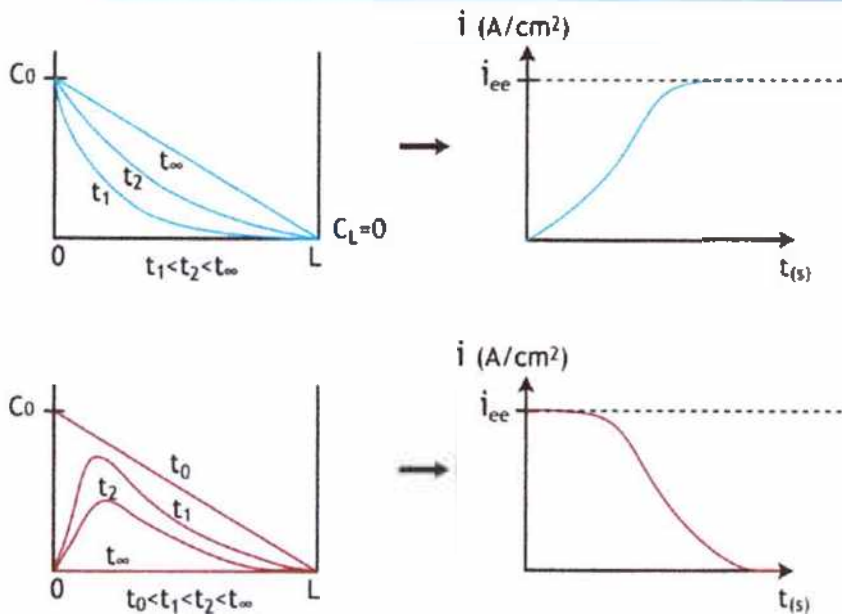


Figura 1.5. Transitorios crecientes y decrecientes de permeación. Donde, i_{ee} es la densidad de corriente detectada a la salida de la membrana en el estado estacionario y C es la concentración de H a un tiempo t .

Por otro lado, i se relaciona con el ya mencionado *flujo de hidrógeno* (J) por medio de la siguiente ecuación:

$$J = i / F \quad (1.38)$$

Donde F es la constante de Faraday = $96484 \text{ A s mol}^{-1}$.

Cuando el proceso de difusión llega al *estado estacionario*, el flujo que corresponde a esa etapa del proceso de permeación (J_{ee}) puede expresarse según las leyes de Fick y Sievert, como:

$$J_{ee} = D \frac{(C_E - C_S)}{L} = DS \frac{(\sqrt{P_E} - \sqrt{P_S})}{L} = \phi \frac{(a_E - a_S)}{L} \quad (1.39)$$

Donde, los subíndices E y S , significan entrada y salida respectivamente, ϕ [$\text{mol}_H \text{ m}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1/2}$] = DS es el coeficiente de permeación, a_E y a_S son respectivamente las actividades a la entrada y a la salida de la membrana.

Cuando se desea estudiar los fenómenos que ocurren en el interior del material, es decir en el volumen, un requisito importante es que los efectos de superficie sean despreciables. En otras palabras, la velocidad de permeación del H debe ser controlada por el proceso de difusión y esto se cumple si el flujo J es inversamente proporcional al espesor L de la membrana.

Para el caso de permeación de H empleando un medio hidrogenante gaseoso, la actividad puede ser definida como $a = [P_H]^{1/2}$. Por analogía, en el caso de carga catódica u otro tipo de carga no gaseosa, la actividad sería la raíz cuadrada de una presión parcial de H hipotética ($P_{H_2}^*$), parámetro que se denomina presión equivalente de H. Considérese un cierto punto del metal en el cual la concentración de H en INR es C . $P_{H_2}^*$ es la presión parcial de H correspondiente al equilibrio con C . Cumpliéndose la ley de Sievert, la actividad se expresa entonces como $a = C/S$. Al considerar como estado de referencia $H_{2(g)}$ a 1 atm para todas las fases presentes, la actividad es una función continua. En cambio la concentración C puede presentar discontinuidades en las interfaces del sistema.

Como se mencionó previamente, en la sección 1.1, el H ingresa en el metal según la reacción de equilibrio: $1/2 H_{2(g)} \leftrightarrow H_{(sol)}$. Esta reacción debe alcanzarse rápidamente en la superficie de la membrana para que no haya efectos de superficie que afecten la medición de la permeación. Si este equilibrio es alcanzado rápidamente, en la superficie de ingreso, se puede considerar que la concentración de H (C_0) será la correspondiente al equilibrio con la presión parcial de H (P_{H_2}) y que la actividad de hidrógeno $a_0 = \sqrt{P_{H_2}}$. Donde C_0 , P_{H_2} y $a_0 = \sqrt{P_{H_2}}$ son en la superficie de entrada.

Dado que el ensayo tiene como finalidad determinar la difusión del H debida a las características del material en sí se requiere que los efectos de superficie sobre el proceso sean despreciables, o al menos conocidos y constantes durante el transcurso del experimento de permeación.

En el hierro o en el acero y a temperatura ambiente se forma fácilmente una capa de óxido superficial. Esta capa que en general es de 2 a 4 nm se caracteriza por ser muy estable y por dificultar el ingreso del H en el metal. De esta forma, para poder alcanzar el equilibrio mencionado, en los materiales ferrosos es necesario mejorar la velocidad de intercambio en la superficie del material. Esto se logra depositando una película de paladio sobre la superficie de interés, de aproximadamente 2 a 20 nm de espesor. El paladio es relativamente noble y además permeable al H, por lo que actúa como una vía de comunicación para el hidrógeno entre la fase hierro y la fase gaseosa. El níquel es otro elemento que también puede cumplir esta función [42].

La carga puede hacerse por generación de H empleando un medio acuoso y una reacción electroquímica, la cual se denomina *carga catódica* o mediante el empleo de H gaseoso, es decir *carga gaseosa*.

La ventaja principal de la carga gaseosa es que mantiene la superficie de entrada sin alteraciones, los ensayos resultan altamente reproducibles puesto que la concentración C_0 surge de una relación de equilibrio bien definida. La ventaja de utilizar carga electroquímica reside en alcanzar presiones equivalentes de H que son superiores a las usadas con carga gaseosa. Sin embargo, en el sistema Fe-H la cantidad de hidrógeno que penetra en el metal generalmente es sólo una pequeña fracción de la cantidad total generada, porque la mayor parte del H producido se recombina y se desprende como gas.

1.4.1.1. Cálculo del coeficiente de difusión aparente

A partir de los ensayos de permeación, es posible obtener la variación de la densidad de corriente i [A/cm^2], en función del tiempo t [s]. Y a partir de esto, determinar parámetros de difusión, tales como el coeficiente de difusión aparente (D_{ap}).

La teoría indica que este parámetro debe ser independiente del espesor de la membrana L , requerimiento fundamental para que la velocidad de permeación esté gobernada netamente por el proceso de difusión del H en el material. El hecho de que el coeficiente de difusión sea independiente del espesor indica que los efectos de superficie son despreciables. Por ejemplo, Devanathan y Stachurski [43], encontraron que este parámetro es independiente del espesor de membrana, en un rango de 0,035 a 0,54 mm, para membranas de paladio.

Diferentes métodos son empleados para el cálculo del D_{ap} . Entre ellos el más empleado es el método del *time-lag* (t_l) planteado por primera vez en 1920 por Daynes [44] y luego en 1939 por Barrer [45].

1.4.1.1.1. Método del time-lag

Este método consiste en integrar la curva creciente de permeación i [A/cm^2] vs t [s] para obtener la cantidad de hidrógeno ($\int i dt$), expresada en este caso como la carga equivalente, que ha permeado en la membrana y ha atravesado la superficie de salida a diferentes tiempos del ensayo. Al graficar $\int i dt$ versus el tiempo se obtiene una curva creciente y de pendiente creciente. Cuando se alcanza el estado estacionario la pendiente se hace constante y la curva se transforma en una recta, tal como se indica en la figura 1.6. Esta recta se extrapola, para obtener su intersección con el eje del tiempo, que finalmente corresponde al t_l para el caso del transitorio creciente.

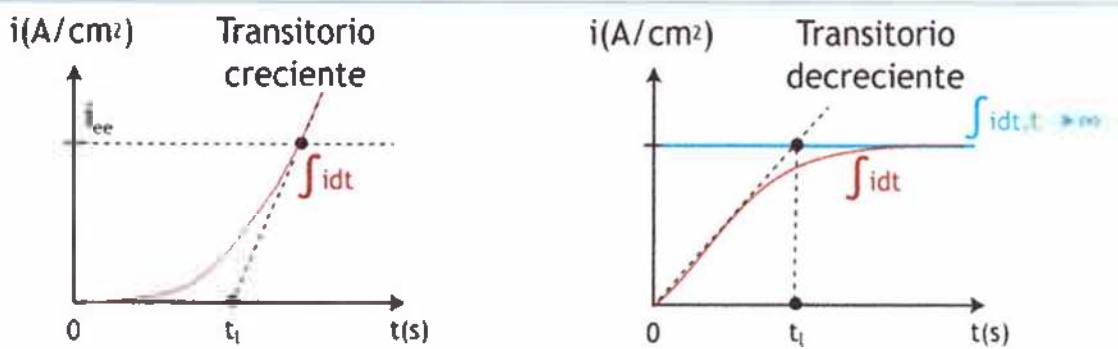


Figura 1.6. Método de cálculo del time-lag (t_l).

Para el caso de un transitorio decreciente se determina la integral $\int i dt$, la cual tiende a un valor constante cuando el tiempo tiende al infinito: Inicialmente la función $\int i dt(t)$ es una recta que pasa por el origen, como se indica en la figura 1.6. De esta forma, el punto de intersección entre la extrapolación de dicha recta y $\int i dt$ indica con respecto al eje de la abscisa el t_l .

A su vez, el time-lag se relaciona con el coeficiente de difusión según la siguiente ecuación [46] [43]:

$$t_l = \frac{L^2}{6D} \quad (1.40)$$

La relación anterior supone el cumplimiento de la ley de Fick y surge de resolver dicha ecuación diferencial con las condiciones de contorno pertinentes al experimento de permeación. Asimismo, bajo la hipótesis del cumplimiento de la ley de Fick, Devanathan

demostró que el t_i puede ser obtenido directamente de la curva creciente de permeación, como el tiempo al cual la densidad de corriente i [A/cm²] es 0,6299 veces el valor de ella en el estado estacionario (t_i cuando $i = 0,6299 \times i_{ee}$). Puesto que el fenómeno de atrapamiento da lugar a una desviación aparente de la ley de Fick a nivel macroscópico, en general no es correcto calcular t_i por este último método.

1.4.1.1.2. Método del tiempo breakthrough y del tiempo tangente

En ciertas ocasiones, cuando una sustancia atraviesa un espesor de un determinado medio, se establece un frente de la sustancia móvil. El tiempo necesario para que el frente recorra todo el espesor y alcance la superficie de salida se define como el *breakthrough time* (t_b). En general, en los procesos de difusión, el frente no se calcula estrictamente bajo la definición cualitativa anteriormente mencionada, puesto que no hay forma para hacerlo. Por ello, se utiliza otro concepto, el del *tiempo tangente* (t_{tang}), relacionado con el método de cálculo del t_b .

Para determinar el t_{tang} , en el caso de los transitorios crecientes, se determina la pendiente en el punto de inflexión de la curva i vs t . La extrapolación de la recta que pasa por el punto de inflexión y tiene justamente esa pendiente o recta tangente intersectará al eje del tiempo en un punto correspondiente al valor del t_{tang} . Análogamente para el caso de un transitorio decreciente, se halla la pendiente en el punto de inflexión y la correspondiente recta tangente, pero en este caso la intersección de la pendiente con la línea horizontal correspondiente al valor del i_{ee} es el valor del tiempo que corresponde a la respuesta de detección causada por el cambio de las condiciones en la superficie de entrada, es decir al corte del suministro de H. Este será el tiempo t_{tang} para un transitorio decreciente. Ver figura 1.7.

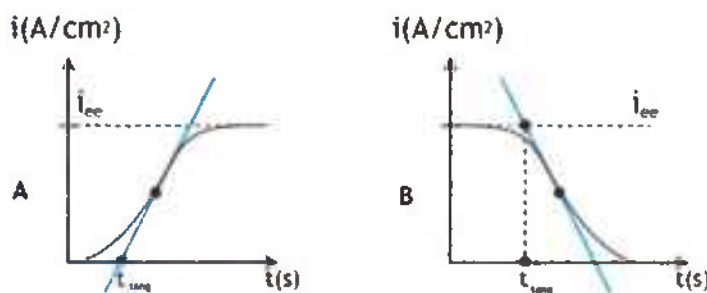


Figura 1.7. Método del tiempo tangente. A) Transitorio Creciente, B) Transitorio Decreciente.

En el caso de que se cumpla la ley de Fick, el tiempo t_{tang} se relaciona con el coeficiente de difusión según la siguiente ecuación [46]:

$$t_{\text{tang}} = 0,5 \frac{L^2}{\pi^2 D} \quad (1.41)$$

En la tabla 1.3, se indican algunos coeficientes de difusión D calculados con los métodos del time-lag o del tiempo tangente, explicados previamente. Y que se calcularon a su vez, a partir de transitorios experimentales de permeación, en hierro y ciertos aceros.

Tabla 1.3. Coeficientes de Difusión (D) determinados experimentalmente por medio de permeación electroquímica, para el H en el hierro y aceros para cañerías.

D (cm ² /s)	Observación	Ref
9,6 x 10 ⁻⁵ A 25°C	D = 5,12 x 10 ⁻⁴ cm ² /s exp(-4150 J mol ⁻¹ /RT) Permeación en fase gaseosa en hierro puro. Método del tiempo tangente.	[47]
1,3 x 10 ⁻⁵ A 25°C	D = 1,4 x 10 ⁻² cm ² /s exp(-4200 cal mol ⁻¹ /RT) Rango de temperatura de validez: 5-60°C Permeación con carga catódica en hierro con el 99,8 % de pureza. Método del time-lag.	[48]
2,33 x 10 ⁻⁶ A 25°C	Permeación con carga catódica en un acero API 5L X65 (0,07% C), en la condición de entrega. Método del time-lag.	[49]
2,11 x 10 ⁻⁶ A 25°C	Permeación con carga catódica en un acero API 5L X60 (0,12% C) con microestructura compuesta de bandas de ferrita y perlita.	[50]
2,62 x 10 ⁻⁶ A 25°C	Permeación con carga catódica en un acero API 5L X70 (0,025% C) templado y revenido. Método del time-lag.	[34]

1.4.2. Técnica de desorción térmica

La técnica de desorción térmica, abreviada TDS (*thermal desorption spectroscopy*) es un método alternativo al de permeación de H con detección electroquímica, empleado para estudiar el fenómeno de atrapamiento de H en determinado material. Consiste en calentar la muestra hidrogenada a una velocidad de calentamiento constante, típicamente lineal y registrar simultáneamente el flujo de H que sale de ella. Por lo tanto, el espectro característico consiste de un gráfico de flujo de H (J_H) en unidades de mol H cm⁻² s⁻¹ ó ppm min⁻¹, en función de la temperatura (T) en °C ó K. Cabe aclarar que las unidades de ppm, están referidas a 1g de hidrógeno en 1'000.000 de partes de hierro. Además las unidades

de ppm min^{-1} son equivalentes a las unidades de densidad de corriente, esto es A cm^{-2} y por lo tanto al flujo, al dividirse por la constante de Faraday.

Durante el experimento primero es liberado el H que está más débilmente ligado a la estructura del material y después el más fuertemente ligado. De esta manera, se registran picos de flujo en función de la temperatura que se asocian a una o varias trampas.

El equipamiento para un experimento de TDS consiste fundamentalmente en un horno, un sistema de vacío y un sistema de alta sensibilidad para la medición del H que se desorbe. Este último puede ser un espectrómetro de masas cuadrupolar o un cromatógrafo provisto de un detector de conductividad. Ambos sistemas de medición tienen la capacidad de discriminar al H de otros gases que también pueden estar evolucionando.

En comparación con la técnica de permeación de H, la espectroscopía de desorción térmica tiene la ventaja de que detecta todo el H contenido en el espécimen, lo cual no ocurre en un ensayo de permeación en el cual, durante el transitorio decreciente, sólo se detecta el H que emerge por la superficie de salida y no el H que sale por la superficie de entrada. Además, el calentamiento a altas temperaturas permite extraer incluso el H más fuertemente retenido. La desventaja que presenta es que debido al calentamiento, la microestructura del material cambia durante el curso del ensayo, por lo tanto, puede ocurrir que una gran porción de las trampas desaparezca mientras se lleva a cabo el ensayo. Esto no ocurre con la técnica de permeación, particularmente cuando se usa carga en fase gaseosa con baja actividad de H.

1.4.2.1. Modelos para predecir espectros TDS

1.4.2.1.1. Modelo cinético de reacción

Este modelo se fundamenta en el planteamiento general de Kissinger [51], en el cual el H que se libera de la trampa X, tiene seguidamente que difundir hasta la superficie del espécimen y salir de él para poder ser detectado. Se considera entonces, que el proceso de difusión del H, esto es desde que sale de la trampa y abandona el espécimen, es instantáneo y por lo tanto no es la etapa controlante de la velocidad a la cual ocurre el proceso de desorción. De esta forma queda claro, que el modelo es aplicable cuando la etapa controlante del proceso de desorción es la liberación del H desde un pozo de energía o trampa a la red.

La reacción de *desatrapamiento o liberación* del H tiene lugar de acuerdo con la siguiente ecuación:



Donde $(H - X)$ es el hidrógeno que se encuentra atrapado en un sitio trampa (X) y $(H - L)$ es el hidrógeno que al liberarse se ubica en un sitio intersticial normal de la red (L). Para que el hidrógeno pueda liberarse del sitio trampa necesita alcanzar una energía de activación (E_a) que es igual a la energía de unión (E_b) más una cierta barrera de energía (E_{barr}) que debe superarse. Según el modelo de Oriani mencionado previamente y esquematizado en la figura 1.2, $E_b = \Delta E_x$; $E_{barr} = E_a$.

En este modelo, la velocidad de liberación del soluto dx/dt es proporcional a la cantidad de soluto remanente $(1 - x)$ en la muestra, elevada a una constante m . Esta constante, representa el orden de la reacción limitante del proceso de desorción. Choo y Lee [52] aplicaron el modelo para el caso de desorción de H en hierro puro, considerando una reacción de desatrapamiento de primer orden, gobernada por la siguiente ecuación de velocidad de escape:

$$\frac{dx}{dt} = A(1 - x)e^{(-E_a/RT)}; \text{ con } x = \frac{N_0 - N_t}{N_0} \quad (1.43)$$

Donde, x es la fracción de H liberado, N_0 y N_t son las poblaciones de sitios trampa para el H en la muestra, inicialmente ($t = 0$) y en cualquier instante (t) respectivamente, R es la constante de los gases, T la temperatura absoluta y A es un factor pre-exponencial que físicamente puede interpretarse como la frecuencia de intentos de escape, por consiguiente se considera que está relacionado con la frecuencia de vibración del H en la trampa.

Para lograr la máxima velocidad de escape, con calentamiento uniforme ($V = dT/dt$), la ecuación 1.43 se deriva con respecto al tiempo y se iguala a cero, obteniéndose:

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{dx}{dt} \right) = \frac{dx}{dt} \left(\frac{VE_a}{RT^2} - A e^{(-E_a/RT)} \right) = 0 \quad (1.44)$$

$$\frac{E_a V}{RT_c^2} = A e^{E_a/RT_c}$$

Donde, $T = T_0 + Vt$, T_0 es la temperatura inicial y T_c es la temperatura a la cual el máximo flujo de H escapa del espécimen. Es decir que T_c da la posición del pico de TDS. Tomando

logaritmos en la ecuación 1.44 y diferenciando con respecto a $(1/T_c)$ se llega a la siguiente ecuación:

$$\frac{\partial \ln(V/T_c^2)}{\partial (1/T_c)} = -E_a/R \quad (1.45)$$

La temperatura T_c se obtiene directamente del espectro de desorción. Para calcular la energía de activación, es necesario realizar el ensayo a diferentes valores de V ya que para cada valor corresponde una temperatura T_c en particular. De esta forma se grafica $\ln(V/T_c^2)$ versus $(1/T_c)$ y a partir de la pendiente del gráfico, se obtiene E_a según la ecuación 1.45.

La desventaja que presenta este modelo es que se aplica sólo cuando las dimensiones del espécimen son pequeñas y además cuando el coeficiente de difusión del hidrógeno en el material es alto.

1.4.2.1.2. Modelo del equilibrio local

Como se explicó en la sección 1.3.2.2, el planteamiento de Oriani establece que el H alojado en las trampas está en equilibrio con el H en sitios intersticiales normales de la red. En este caso se postula que la etapa controlante del proceso de desorción es la difusión y no el desatrapamiento como en el caso del modelo de Kissinger mencionado previamente. Por lo tanto, para que la difusión sea la etapa controlante, el tiempo característico para la liberación del hidrógeno definido como $t_T = 1/p$ debe ser menor en comparación al tiempo característico para la difusión definido como $t_D = L^2/D_L$. Esto es:

- Si $1/p \gg L^2/D$, la liberación de hidrógeno desde las trampas es la etapa controlante y es válida la ecuación de Kissinger.
- Si $1/p \ll L^2/D$, la difusión es la etapa controlante y es válida la hipótesis del equilibrio local.

En este caso, p es la velocidad de desatrapamiento: $p = p_0 \exp\left\{-\frac{(E_{barr} + E_b)}{RT}\right\}$ equivalente

a la ecuación 1.43, así que p_0 tiene el mismo significado físico que el factor pre-exponencial A de la ecuación 1.43.

Para predecir teóricamente el espectro de TDS con la hipótesis del equilibrio local es necesario resolver el problema de la difusión, el cual se determina con la ecuación de equilibrio: $\theta_{eq} = (K \times C_L) / (1 + KC_L)$ y el balance de masa según la segunda ley de Fick:

$$\frac{\partial C_L}{\partial t} + N \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{KC_L}{1+KC_L} \right) = D_L \frac{\partial^2 C_L}{\partial x^2} \quad (1.46)$$

En este caso tanto la constante de equilibrio K como el coeficiente de difusión D_L no son constantes sino que dependen de la temperatura y esta última varía linealmente con el tiempo. En el trabajo de E. J. Song y col (2013) [53] se desarrolla un método numérico por diferencias finitas para la predicción de espectros TDS. En él emplean como principio el equilibrio local de Oriani y asumen que en la condición de equilibrio $\theta_L \ll 1$ y que θ_T no es despreciable frente a la unidad, esto es: $K = \frac{\theta_T}{\theta_L(1-\theta_T)}$. Considerando lo anterior y una condición de conservación de masa, resuelven la siguiente ecuación cuadrática:

$$\exp(E_b/RT)N_L\theta_L^2 + \{\exp(E_b/RT)N_T + N_L\}\theta_L - (C_L + C_T) = 0 \quad (1.47)$$

1.4.2.1.3. Modelo de McNabb y Foster

Los planteamientos de McNabb y Foster sobre difusión y atrapamiento pueden ser aplicados para el caso de ensayos de TDS considerando que las trampas intercambian H con la red a una velocidad finita. Así que, durante la experiencia de TDS cada trampa liberará H a una velocidad determinada tendiendo asintóticamente a una situación de equilibrio. Esta situación es un caso general que engloba los casos vistos anteriormente ya sea la de desorción bajo un mecanismo de sólo difusión basado en el modelo de Oriani o bien sólo desatrapamiento según Kissinger. En el trabajo de J. Song y col [53], se desarrolló un método numérico para obtener la concentración de H instantánea (C'_H) basado en este planteamiento. Indican que los cambios en el atrapamiento (ϕ_T) y liberación (ϕ_D) de los átomos de H están relacionados con las respectivas energías de activación y con la concentración según las siguientes ecuaciones:

$$\phi_T = \exp\left\{-\frac{E_{barr}}{RT}\right\} \frac{N_T(1-\theta_T)}{N_L(1-\theta_L) + N_T(1-\theta_T)} \quad (1.48)$$

$$\phi_D = \exp\left\{-\frac{(E_{barr} + E_b)}{RT}\right\} \frac{N_L(1-\theta_L)}{N_L(1-\theta_L) + N_T(1-\theta_T)}$$

En un intervalo de tiempo dt , un átomo de H hará $\nu \times dt$ intentos para vencer la energía de activación. La frecuencia de intentos ν es considerada como la frecuencia de Debye (10^{13} s^{-1}). Las probabilidades de los eventos de atrapamiento (p_T) y desatrapamiento (p_D) corresponden a las ecuaciones:

$$p_T = 1 - (1 - \phi_T)^{dtv} \quad y \quad p_D = 1 - (1 - \phi_D)^{dtv} \quad (1.49)$$

Así que las concentraciones instantáneas en la red C'_L y en trampas C'_T serían:

$$C'_L = C_L(1 - p_T) + C_T p_D \quad y \quad C'_T = C_T(1 - p_D) + C_T p_T \quad (1.50)$$

1.5. Efecto de la deformación plástica en la difusión de hidrógeno en aceros

1.5.1. Antecedentes

El estudio sobre el efecto de la deformación plástica en la difusión de H en aceros, comenzó a tener interés principalmente porque los metales que sufrían fragilización por H siempre presentaban asociadas a ciertas regiones del daño una deformación plástica.

En la literatura, los diversos estudios de difusión en materiales con deformación plástica, tanto recientes [54] [55] como antiguos, convergen en un mismo resultado:

- La solubilidad del H es mayor en el material con deformación plástica.
- La difusividad disminuye con la mayor deformación plástica.
- La permeabilidad no se ve marcadamente afectada con el grado de deformación.

De otro lado, la revisión bibliográfica indica que hasta la actualidad hay una fuerte discusión sobre las posibles trampas para el H en los aceros deformados plásticamente. Básicamente, hay un acuerdo en el hecho de que como resultado de la deformación se crean defectos, entre ellos las dislocaciones, vacancias y fisuras o microcavidades.

A continuación se indican algunas de las primeras investigaciones relacionadas:

Darken y Smith [30], estudiaron la permeabilidad y la solubilidad en hierro *Armco* y en un acero de bajo carbono SAE 1020. En su trabajo, deformaron barras de la aleación por trefilación en frío y en caliente, encontrando que la cantidad de H absorbido en el material trabajado en frío era mayor que en el material trabajado en caliente y a su vez mayor que en el material sin deformación. Además, encontraron que la permeabilidad del H en el acero no es afectada por el trabajado en frío. Concluyen que la deformación plástica genera *trampas* en las cuales el H queda atrapado, aunque no especificaron la naturaleza física de ellas.

Hill y Johnson [56] estudiaron aleaciones de acero de bajo carbono y baja aleación y las deformaron plásticamente por trabajado en frío. Una de las aleaciones estudiadas contenía el 0,16 %C, con una microestructura de ferrita y perlita en baja fracción. A partir de esta aleación obtuvieron barras de 1 cm de diámetro y de 2 cm de largo. Estas barras fueron deformadas en dos porcentajes de reducción de área, 30 % y 60 %. Varias de estas barras fueron cargadas con $H_{2(g)}$ (1 atm). Cada barra fue cargada a una temperatura definida, dentro del rango de temperaturas de 200°C a 365°C y a un tiempo diferente, tiempo al cual determinaron el contenido de $H_{2(g)}$ en la barra. De esta forma, para cada barra y a una cierta temperatura, definieron el contenido de $H_{2(g)}$ en equilibrio, es decir el contenido de $H_{2(g)}$ que permanecía constante en el tiempo.

De este análisis concluyeron que la solubilidad del H era mucho mayor en el material deformado que sin deformar y además que las barras con el 60% de reducción de área tenían una mayor solubilidad que aquellas con el 30% de reducción de área. Indicaron que la solubilidad del H en los sitios normales de la red no debería ser modificada por la deformación. El notable incremento de la solubilidad se da entonces por el atrapamiento del H en los defectos de la red. Encontraron que en el material deformado, la solubilidad decrecía con el incremento de la temperatura, exhibiendo un comportamiento exotérmico.

En su estudio, la principal discusión se centra en el tipo de defecto que actúa como trampa para el H y que es creado con el trabajado en frío. Revisando la literatura concluyen que el atrapamiento no puede ser causado por las dislocaciones, ya que para ese entonces se consideraba que la energía de interacción entre un átomo de H y una dislocación era de menos de 19,3 kJ/mol y que por lo tanto las dislocaciones atraparían al H a temperaturas inferiores de 25°C. Las vacancias son consideradas como trampas, pero a partir de los 250°C - 277°C estas se eliminan. Sumado a lo anterior, está el hecho de que a 365°C detectan que hay H en una cantidad muy superior al material sin deformar, esto indica que hay H atrapado.

Es así como suponen que además de las dislocaciones y las vacancias, deben formarse otros defectos durante la deformación plástica que actúen como trampas para el H. Estos defectos son las microfisuras. En este caso el H quedaría *adsorbido* en las superficies de dichas microfisuras. Un indicio de la presencia de este tipo de defectos es la disminución de la densidad del acero que es trabajado en frío y la observación en el microscopio electrónico de una microfisura cercana a una interface de las placas de cementita.

Consideraron dos mecanismos de formación de microfisuras con el trabajado en frío:

a) Rompimiento de las láminas de cementita (Fe_3C) de la perlita, durante la deformación del acero.

b) Por derivación de la teoría de la fractura frágil, donde, como consecuencia de la deformación plástica, se forman dislocaciones principalmente en la fase dúctil, por ejemplo en la ferrita, luego las dislocaciones se mueven y se apilan en los bordes de grano o en las interfaces de precipitados, que en este material podría darse en las interfaces entre la ferrita y la cementita. Esta acumulación produce una tensión localizada, lo suficiente para romper la red y producir microfisuras.

Del trabajo de Hill y Johnson [56], puede refutarse la aseveración de que las dislocaciones actúan como trampas solamente a temperaturas menores que la ambiente y además que contengan una energía de unión tan baja como es de 19 kJ/mol. En la actualidad se considera que la energía de interacción de una dislocación con el H no es tan baja, debe ser de alrededor de los 25 - 40 kJ/mol [57] [53] y podría actuar como sitio de atrapamiento a temperaturas de 25 °C o superiores. Además las dislocaciones, son defectos que hasta 400°C permanecen en un material deformado, por lo tanto podrían actuar como trampas así el efecto de atrapamiento por ellas no sea tan fuerte a estas altas temperaturas. Por otro lado, pueden haber estados del material deformado donde no hayan microfisuras y en este caso las dislocaciones y las vacancias serían los defectos predominantes que actuarían como trampas, siempre y cuando las temperaturas sean menores a las de su aniquilación.

1.5.2. Vacancias y su interacción con el hidrógeno

Sin embargo, a pesar de las controversias, entre los defectos resultantes de la deformación plástica en los aceros, los que más han sido propuestos como posibles sitios de atrapamiento para el H son las vacancias y las dislocaciones.

En 1982, Vehanen y col [58], desarrollaron uno de los estudios más completos sobre la existencia de las vacancias y sobre su comportamiento con la temperatura.

En él, usaron la técnica de medición del tiempo de aniquilación de positrones. Contemplando la posibilidad de que las vacancias tuvieran alta movilidad a temperatura ambiente, trabajaron a la temperatura del nitrógeno líquido para la preparación de muestras con alta densidad de vacancias fuera del equilibrio. Los procedimientos usados para la generación de alta densidad de vacancias fueron:

- Irradiación con electrones de alta energía (3 MeV)
- Deformación en frío (en este caso de un 60% por compresión a 77 K)

A partir de la curva de decaimiento de la actividad de positrones en función del tiempo (en una escala de tiempo de 1 ns) detectaron el decaimiento exponencial con una constante de tiempo del orden de los 175 ps, que fue atribuido a la interacción del positrón con vacancias. Al hacer tratamientos térmicos a temperaturas mayores que 77 K observaron decaimientos más lentos, que atribuyeron a la existencia de *aglomerados* de vacancias.

Interpretaron los resultados así:

- De acuerdo a la dosis de irradiación, la concentración inicial de monovacancias a baja temperatura varía entre 20 y 120 ppm.
- A 220 K (-53°C) las monovacancias comienzan a migrar y se agrupan formando *aglomerados*. La barrera para la migración es del orden de 0,55 eV.
- Los *aglomerados* de vacancias evolucionan entre 220 K y 550K posiblemente aumentando su tamaño.
- A -550 K (277°C) estos *aglomerados* y las propias vacancias tienden a desaparecer, completando la recuperación.
- En presencia de C como soluto intersticial, éste actúa como trampa para las vacancias. Se forman complejos C-monovacancia (CV). Este fenómeno compite con la formación de *aglomerados*.
- A -340 K (67°C) el C comienza a tener movilidad. Esto posiblemente da lugar a la formación de complejos del tipo C_2V , C_3V ... C_nV .
- Estos complejos C_nV se descomponen a alrededor de -550 K y las vacancias resultantes escapan del espécimen.

Las observaciones de Vehanen y col. muestran que las vacancias que pueden formarse por deformación en frío no son estables a temperatura ambiente, pero sí son estables los *aglomerados* de vacancias formados por migración de monovacancias y combinación de éstas. Aparentemente esto tiene que ver con el camino de difusión de las vacancias en función de la temperatura. Por ejemplo, puede pensarse que a -53°C la vacancia al moverse algunos angstroms encuentra otra vacancia y se combina con ella. En cambio a 277°C el camino de difusión es del orden de unos milímetros y las vacancias escapan del espécimen.

Es así como, se esperaría que a temperatura ambiente el H interactúe con cúmulos de vacancias. También se puede esperar, en el caso de los aceros, que el H y el C compitan para formar complejos C_nV ó H_nV . Cuando el C ancle a las monovacancias, permite eventualmente una reacción de desplazamiento en una monovacancia:



El hecho de que se formen complejos C_nV sugiere que también serán estables los complejos del tipo H_nV . Esto es, reemplazar el C intersticial por el H intersticial. En efecto, cálculos “*ab initio*” de Tateyama y Ohno [59] basados en la teoría del funcional de densidad (DFT) muestran que el complejo H_2V es altamente estable.

Respecto a la concentración de C intersticial disponible, puede decirse que, si el espécimen experimentó un tratamiento térmico a alta temperatura, esta concentración se aproximará a la solubilidad de la partícula más estable que se haya formado. Por ejemplo, si se formó cementita, la solubilidad del C es 950 ppm (en átomos) a 720°C y menor que 1,2 ppm a 20°C [60]. Puede pensarse entonces que la concentración de carbono intersticial en este sistema estará acotada entre estos dos valores. Las cifras manejadas hasta aquí permiten suponer que, en principio, en un acero habría suficiente C para saturar a las vacancias y que se produzca la interacción H-V ó H-V_n dependerá de la capacidad del H para desplazar al C del complejo C_nV.

Los estudios recientes relacionados con la interacción hidrógeno-defecto, ampliamente se realizan por medio de cálculos de primeros principios *ab-initio*, con el fin de determinar posibles configuraciones de equilibrio y barreras de migración del H en determinada red cristalina [61]. A continuación se indican energías de interacción entre el hidrógeno y vacancias obtenidas en algunos de estos estudios.

Tabla 1.4. Energías de unión E_b , entre el hidrógeno y vacancias, en el hierro o el acero.

E_b	Observaciones	Ref
0,56-0,69 eV - 54,01-66,52 kJ/mol	Interacción entre un único átomo de H con una vacancia. Cálculos sobre la base de la teoría del funcional de la densidad. Hierro ferrítico.	[57]
0,6 eV - 57,88 kJ/mol	Interacción entre un átomo de H y una vacancia. Según cálculos de la teoría del funcional de la densidad, el H se ubica en un sitio octaédrico de la red del hierro- α contiguo a la vacancia.	[62]
0,57 eV - 54,97 kJ/mol	Interacción H-monovacancia. Cálculo de primeros principios basados en la teoría del funcional de densidad. Hierro - α .	[63]

1.5.3. Dislocaciones y su interacción con el hidrógeno

La interacción del H con las dislocaciones, ha sido un tema importante de estudio, porque además de que estos defectos pueden formar sitios de atrapamiento para el H en materiales deformados, también se ha evidenciado que un material con dislocaciones puede comportarse plásticamente diferente, al encontrarse en un ambiente hidrogenante. Por ejemplo, a nivel macroscópico, se ha encontrado que la tensión a la cual un material con dislocaciones fluye plásticamente es diferente al mismo material en presencia de H.

A continuación se indican los efectos resultantes de esta interacción, según algunas investigaciones experimentales.

Sofronis y Birnbaum [64], indicaron que la “interacción primaria” entre el H y las dislocaciones, se da por la energía de interacción elástica (W_{int}), entre el H y el centro de tensiones correspondiente al núcleo de la dislocación y su radio de alcance. Según la siguiente ecuación:

$$W_{int} = W_{int}^{(1)} + W_{int}^{(2)} \quad (1.52)$$

Donde, $W_{int}^{(1)} = -1/3 \sigma \Delta v$, es la energía de interacción dilatacional, dependiente del campo de tensiones hidrostático del defecto (σ) y del volumen dilatacional del H como soluto (Δv). Mientras que $W_{int}^{(2)}$ es la energía de interacción relacionada con las constantes elásticas del material. La consideración de Sofronis y Birnbaum, indica que el núcleo de las dislocaciones y su radio de alcance representan sitios que actúan como trampas para el H.

De otro lado, se ha comprobado experimentalmente, por observaciones en TEM y aplicando tensiones *in situ*, que la velocidad de las dislocaciones aumenta, cuando el H está presente [65]. En el caso de formarse burbujas de H_2 , a temperaturas por debajo de 190 K (-83°C), éstas actúan como puntos de fijación para las dislocaciones, con el consecuente aumento de la tensión de fluencia y endurecimiento del material. Esto fue observado por TEM, en los trabajos de Kimura [66]-[68].

Brass [69], también indicó que el transporte del H se ve favorecido por el movimiento de las dislocaciones, especialmente en materiales de estructura FCC (cúbica centrada en las caras) como lo es el Níquel. Pero además, que la difusión del H podría darse a través de caminos cortos conformados por redes de dislocaciones en este tipo de materiales.

En la tabla 1.5, se indican energías de interacción entre el H y dislocaciones, calculadas por algunos autores.

Tabla 1.5. Energías de unión E_b entre el hidrógeno y dislocaciones, en el hierro o el acero.

E_b	Observaciones	Ref
0,26 - 0,29 eV -25,07 - 27,97 kJ/mol	Dislocación de hélice. Interacción entre átomos de H con el núcleo de la dislocación.	[57]
0,37 - 0,42 eV -35,69 - 40,51 kJ/mol	Dislocación de borde. Interacción entre átomos de H con el núcleo de la dislocación.	
59,9 kJ/mol	Se postula hipotéticamente que la energía calculada corresponde a la interacción entre el H y "jogs" a lo largo del núcleo de las dislocaciones, o con defectos en la red que quedan por el movimiento de las dislocaciones.	[70]

1.6. Efecto de una tensión externa sobre el comportamiento del hidrógeno en el hierro y el acero

En esta sección se indica la teoría sobre el efecto que tienen las tensiones externas aplicadas sobre un material metálico en la interacción del hidrógeno y dicho material. Y también se presentan algunos trabajos experimentales relacionados con esto.

Para mayor claridad, se hará la distinción entre tensiones positivas y negativas como tensiones de tracción y tensiones de compresión, respectivamente.

Li, Oriani y Darken en 1966 [71] demostraron termodinámicamente la existencia de un potencial químico de un componente móvil (k) en un cuerpo que se encuentra elásticamente tensionado. El sistema conformado por el componente móvil y el cuerpo se considera que es cerrado, isotérmico y reversible. Además, dicho sistema cumple con una condición de equilibrio. Esta condición significa que el potencial químico del componente k es uniforme en todo el cuerpo e igual al potencial químico de dicho componente en la superficie. Dicha condición de equilibrio aplica tanto para cuando el cuerpo esta elásticamente tensionado como para cuando no lo está. La reversibilidad se refiere al hecho de que el sistema siempre regresa al mismo estado con tensión o sin tensión, cuando dicha tensión se aplica o se retira respectivamente.

Bajo las consideraciones mencionadas, la ecuación del potencial químico de la especie k (μ_k) en el cuerpo elásticamente tensionados es:

$$\mu_k = \mu_{0,k} + \varpi_k - W_k \quad (1.53)$$

Donde, $\mu_{0,k}$ es el potencial químico de la especie k en el cuerpo no tensionado, ϖ_k es la energía de deformación parcial molar en el cuerpo debida al componente k y W_k es el trabajo total realizado sobre el cuerpo por mol de adición del componente k hacia dicho cuerpo.

En el caso particular del H intersticial disuelto en el hierro, Li y col consideraron un sistema compuesto de H como el componente móvil y una barra de hierro como el cuerpo sometido a tensiones elásticas uniformemente distribuidas sobre él.

Para este sistema, la energía de deformación almacenada en la barra de hierro (ω), con un volumen de relajación total (V), bajo una tensión uniaxial ($\sigma = \sigma_{xx}$; $\sigma_{yy} = \sigma_{zz} = 0$) es:

$$\omega = \frac{\sigma^2 V}{2E} \quad (1.54)$$

Donde, E es el módulo de Young del hierro.

El trabajo hecho sobre el sistema durante la adición del H hacia la barra de hierro es:

$$W_H = \sigma A \partial l / \partial n_H \quad (1.55)$$

Donde, $\partial l / \partial n_H$ es el cambio en la longitud de la barra de hierro, en dirección de σ , producida por la transferencia de n_H moles de H y A es el área perpendicular a la tensión de tracción.

Al derivar la ecuación 1.54 con respecto a η_H y mantener el componente η_{Fe} constante se obtiene:

$$\varpi_H = \left(\frac{\partial \omega}{\partial \eta_H} \right)_{\eta_{Fe}} = \frac{\sigma^2 \bar{V}_H}{2E} - \frac{\sigma^2 \bar{V}_{X_{Fe}}}{2E^2} \frac{dE}{dx_H} \quad (1.56)$$

Al sustituir los valores de ϖ_H y W_H en la ecuación 1.53 se obtiene:

$$\mu_H = \mu_{0,H} + \frac{\sigma^2 V_H}{2E} - \frac{\sigma^2 V_{X_{Fe}}}{2E^2} \left(\frac{dE}{dx_H} \right) - \sigma A \frac{\partial l}{\partial \eta_H} \quad (1.57)$$

Al asumir que el H disuelto expande isotrópicamente la red a pesar de la tensión impuesta entonces:

$$\frac{\partial l}{\partial \eta_H} = (l/3V) \bar{V}_H = \bar{V}_H/3A \quad (1.58)$$

Además al considerar σ/E despreciable entonces la ecuación 1.57 se simplifica en:

$$\mu_H = \mu_{0,H} - \sigma \bar{V}_H/3 \quad (1.59)$$

Esta ecuación demuestra que con la tensión de tracción aplicada sobre el sistema el potencial químico del H disminuye en el hierro, mientras que si se aplica una tensión de compresión, el potencial químico aumenta.

La situación anterior podría asociarse a una disminución de la energía libre de los sitios *INR* donde se aloja el H cuando se aplica una tensión de tracción, según el siguiente esquema:

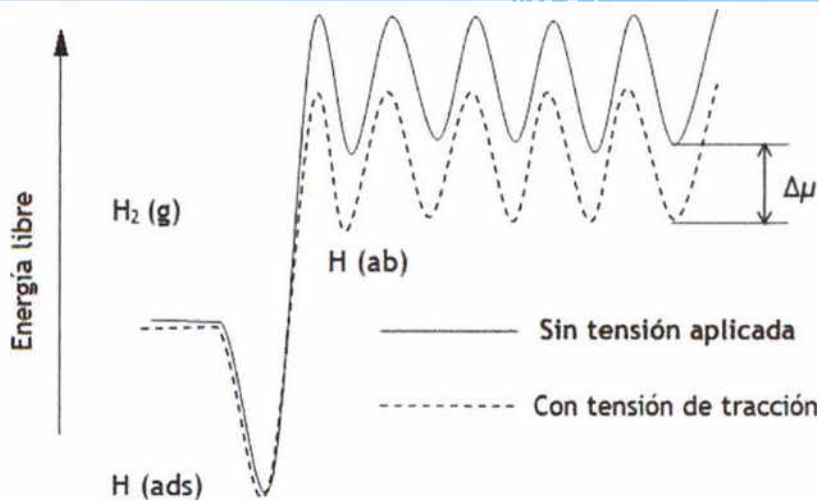


Figura 1.8. Representación de la disminución del potencial químico del H en los sitios *INR*, cuando se aplica una tensión de tracción en la red. *H(ads)*: hidrógeno adsorbido en la superficie, *H(ab)*: hidrógeno absorbido al interior de la red. $H_2(g)$ medio hidrogenante.

El esquema anterior muestra los distintos niveles de energía para el H en el metal, suponiendo que su superficie está exenta de óxidos. Si se trata de carga en fase gaseosa,

de izquierda a derecha se tiene: el hidrógeno en fase gaseosa H_2 (g), el hidrógeno adsorbido en sitios de la superficie del metal H (ads) y el hidrógeno como soluto intersticial en el seno del metal H (ab). El efecto de la tensión de tracción fue desplazar el perfil de energías hacia abajo para los sitios *INR*, pero no para los sitios en la superficie.

Bockris y Subramanyan [72] afirman lo anterior. Indican que el potencial químico del H adsorbido en la superficie ($\mu_{H,s}$) no cambia con la tensión, pero el potencial químico del H en los sitios *INR* de la red metálica ($\mu_{H,INR}$) si cambia. En el caso de tensiones de tracción, el potencial químico del H en los sitios *INR* disminuye. Por lo tanto, para mantener el equilibrio, esto es para que se cumpla que $\mu_{H,s} = \mu_{H,INR}$ ocurre una transferencia de átomos de H desde la superficie hacia el seno del material. Esta transferencia de átomos de H aumenta el $\mu_{H,INR}$ hasta que nuevamente se llega a la condición de equilibrio $\mu_{H,s} = \mu_{H,INR}$. Como consecuencia la concentración de H en los sitios de la red ($C_{H,\sigma}$) aumenta mientras la tensión de tracción permanece. Una vez la tensión es retirada, la concentración de H en la red sin tensión disminuye hasta el valor inicial, es decir hasta la concentración de H en los sitios *INR* del material antes de ser tensionado ($C_{H,0}$).

En una primera aproximación se supone que la forma y amplitud del perfil de energía dentro de la red metálica no cambian, entonces la barrera para el salto entre intersticios será la misma con o sin tensiones de tracción o de compresión, esto significa que el coeficiente de difusión permanecerá igual.

Bockris y Subramanyan [72], también realizaron un estudio termodinámico y plantearon una ecuación que relaciona el cambio en la concentración de hidrógeno (C_H) cuando es aplicada una tensión de tracción o compresión a un sistema de hidrógeno-hierro. A continuación se mencionan las consideraciones que tuvieron en cuenta y la ecuación planteada.

- Las tensiones externas aplicadas deben permanecer en la región elástica.
- El sistema H-Fe responde reversiblemente.
- La cantidad de H debe permanecer constante en el sistema.
- El volumen total (V), se definió como $V = m_M \bar{V}_M + \eta_H \bar{V}_H$, donde m_M y η_H son respectivamente la cantidad (en unidades de masa) de los átomos del metal que permanecen constantes y del hidrógeno. $\bar{V}$ es el volumen parcial molar de cada componente del sistema.

- Se aplicó sobre el sistema un campo de tensiones hidrostáticas (σ_h) uniformemente distribuido y definido como: $\sigma_h = -1/3(\sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz})$.
- Hay una energía almacenada como consecuencia de la deformación elástica asociada a la aplicación de la tensión: $W = \frac{\sigma_h^2 V}{2K}$, donde K es el módulo de compresibilidad.
- El trabajo asociado al cambio de potencial químico se define como: $\int_0^{\sigma_h} d\mu_H = -RT \ln \frac{C_{H,\sigma_h}}{C_{H,0}}$, donde, $C_{H,\sigma}$ es la concentración de H en presencia de la tensión de tracción hidrostática y $C_{H,0}$ la concentración de H en ausencia de dicha tensión.

Bajo las consideraciones anteriores, la ecuación que plantean es la siguiente:

$$\left[\frac{\partial \ln \left(\frac{C_{H,\sigma_h}}{C_{H,0}} \right)}{\partial \sigma_h} \right]_{m_H, K, T} = \frac{V_H}{RT} \quad (1.60)$$

La ecuación anterior aplica tanto para tensiones de compresión como de tracción y a partir de ella se comprueba que con el incremento de la tensión de tracción, la solubilidad del H en el hierro o en el acero aumenta, mientras que bajo tensiones de compresión la solubilidad disminuye.

La ecuación 1.60, también puede ser expresada en términos de la velocidad de permeación en el estado estacionario (i_{ee}), dado que se cumple que $i_{ee} = \frac{D \times C \times F}{L}$, en donde D es el coeficiente de difusión del H en la red, C es la concentración de H, L el espesor de la membrana de permeación y F la constante de Faraday.

Según lo anterior la ecuación 1.60 puede ser expresada así:

$$\left[\frac{\partial \ln \left(\frac{i_{eeH,\sigma_h}}{i_{eeH,0}} \right)}{\partial \sigma_h} \right]_{m_H, K, T} = \frac{V_H}{RT} \quad (1.61)$$

1.7. Experimentos de permeación de hidrógeno en un metal sometido a tensiones externas

En 1966 Beck y col. [73], fueron quienes reportaron por primera vez resultados experimentales sobre el efecto de la difusión de H a través de materiales metálicos cuando sobre éstos se les aplica una tensión de tracción. Los materiales estudiados fueron: un hierro Armco de alta pureza policristalino y monocristalino, un hierro refinado, que fueron revenidos y dos aceros AISI 4340 en la condición de entrega, uno de ellos con una resistencia máxima de tensión (u.t.s) de 150 klb/in² y el otro con una resistencia u.t.s de 260 klb/in². La carga de hidrógeno fue catódica y emplearon una celda de permeación de dos compartimentos como la de Devanathan y Stachurski. La forma de las muestras fue plana y de 13 cm de largo por 2,54 cm de ancho. La tensión la midieron con un dinamómetro.

Blundy y col. en 1973 [74], también estudiaron experimentalmente el efecto de tensiones de tracción en la difusión de H sobre aceros comerciales. El acero tenía aproximadamente el 0,2% de C y fue estudiado en dos condiciones: trabajado en frío correspondiente a la condición de entrega y revenido a 650°C por 1 hora. Los ensayos de permeación bajo tensiones de tracción los realizaron empleando probetas de 10 cm por 2,5 cm y espesor 0,014 cm, en una celda tipo la de Devanathan y Stachurski, con el material recubierto con paladio y aplicando carga de H catódica.

1.7.1. Efecto sobre la velocidad de permeación en el estado estacionario (i_{ee})

La figura 1.9, muestra la variación de la relación en la velocidad de permeación en el estado estacionario, en presencia de una tensión de tracción y en ausencia de ella log ($i_{ee,\sigma} / i_{ee,0}$) con respecto a la tensión aplicada (σ) de los resultados obtenidos por Beck y col [73], para el Hierro Armco y el acero AISI 4340 en los dos grados de u.t.s mencionados y a 25°C. Como era de esperarse según lo indicado teóricamente, el flujo en estacionario de permeación (i_{ee}) se incrementa con la tensión de tracción aplicada. El comportamiento es prácticamente lineal por lo tanto la pendiente corresponde según la ecuación 1.62 a V_H / RT . Los volúmenes V_H de cada uno de los materiales en la figura 1.9 no fueron reportados por los autores, así que se calcularon directamente de dicha figura. Estos valores son: 2,08 mol/cm³ para el AISI 4340 (u.t.s 260 klb/in²), 1,78 mol/cm³ para el AISI 4340 (u.t.s 150 klb/in²) y 2,95 mol/cm³ para el hierro Armco. Comprueban que hay una dilatación en la red causada por el H alojado intersticialmente en el metal. Sin embargo, plantean contrariamente a lo indicado en la mayoría de la literatura, que la dilatación se da por la ubicación del H en el sitio intersticial octaédrico.

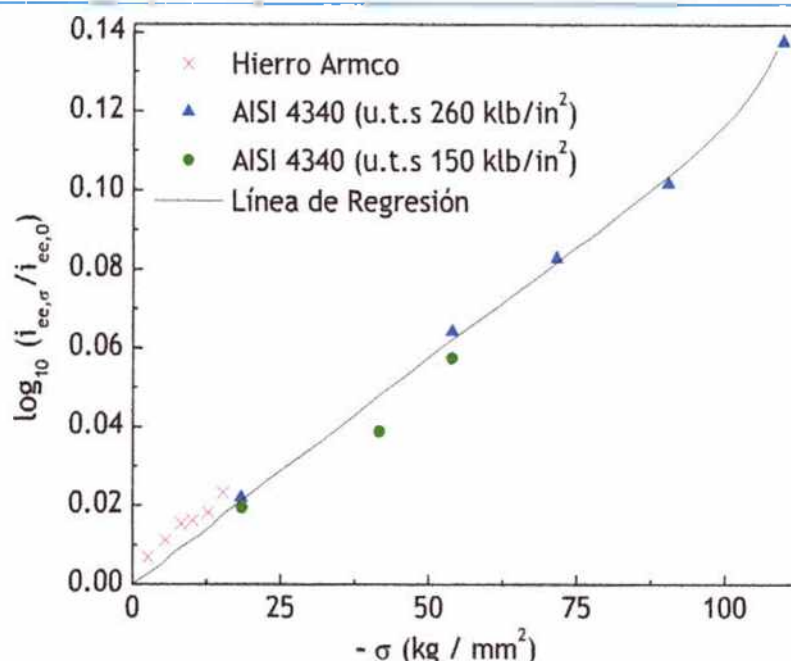


Figura 1.9. Dependencia de la velocidad de permeación en el estado estacionario ($i_{ee,\sigma}/i_{ee,0}$) con la tensión de tracción aplicada (σ), a 25°C. Figura digitalizada por el autor de esta tesis, a partir de la original del trabajo de Beck y col [73].

Blundy y col. [74] encontraron igual resultado, es decir una variación lineal de $\log(i_{ee,\sigma}/i_{ee,0})$ vs σ , para el caso de un acero con el 0,2 %C en la condición de entrega. Sin embargo, para este mismo acero, revenido a 650°C por 1 hora, a partir de $\sigma \geq 230$ MN/m² ocurrió un aumento abrupto de $i_{ee,\sigma}/i_{ee,0}$ anormal al comportamiento inicial. Los autores no reportaron el valor del volumen molar parcial, así que calculándolo a partir de la pendiente del gráfico $\log(i_{ee,\sigma}/i_{ee,0})$ vs σ que indican en su trabajo, se obtiene un valor de $V_H = 1,82$ cm³/mol.

En la figura 1.10, se muestran los transitorios de permeación crecientes (i [A/cm²] vs t [s]), para el acero 4340 con una resistencia u.t.s de 260 klb/in², con y sin tensión de tracción aplicada, del trabajo de Beck y col [73]. Se observa claramente que luego de llegar al estado estacionario y aplicar una tensión de tracción, comienza a incrementarse la solubilidad del H en el acero, pero este incremento llega hasta cierto valor de $i_{ee,\sigma}$ superior a $i_{ee,0}$. Otro aspecto importante es la forma de los transitorios, éstos son idénticos y por lo tanto la difusividad no varió.

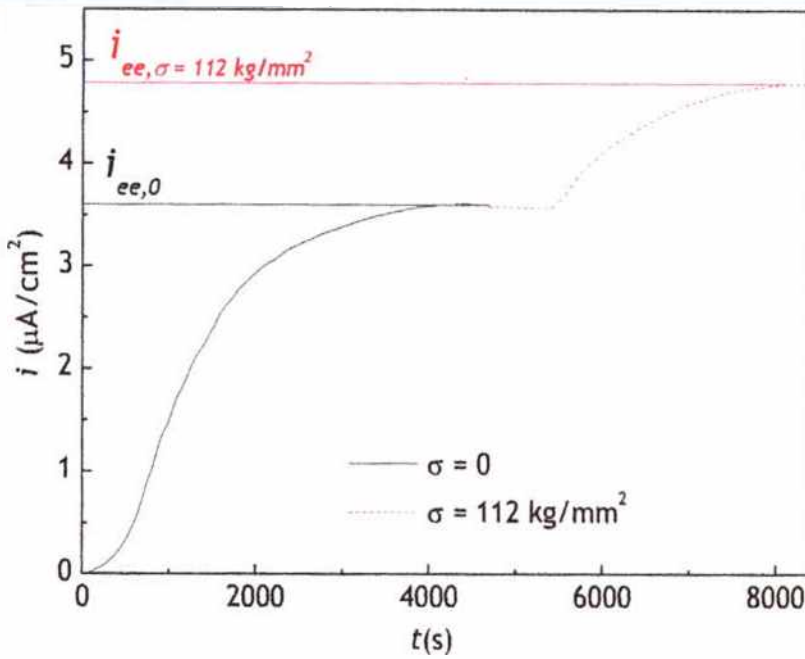


Figura 1.10 Transitorios de permeación crecientes, normalizados, para el acero AISI 4340, con una u.t.s = 260 klb/in² y un espesor $L = 0,66$ mm. Figura a partir de la original del trabajo de Beck y col [73].

A partir de los transitorios de permeación crecientes como el de la figura 1.10, observaron que para el caso del hierro Armco, el efecto de la tensión aplicada en valores correspondientes a la región elástica del material causó una variación de i_{ee} reversible, porque al retirar la tensión, ésta regresaba al valor en estado estacionario en ausencia de la tensión de tracción aplicada. No ocurrió lo mismo para el acero 4340 (u.t.s 260 klb/in²), en este caso las tensiones aplicadas en valores de menos del 30% de la tensión de fluencia causan un efecto reversible, pero si están en el 65% o más de la tensión de fluencia, el efecto es irreversible, esto significa que el i_{ee} no regresó al valor sin tensión aplicada. No encontraron explicación al respecto.

Blundy y col, [74], también analizaron los transitorios de permeación crecientes con y sin tensiones aplicadas. A diferencia de Beck y col [73] no sólo aplicaron tensiones de tracción correspondientes a valores en el rango elástico del material sino también por encima de este rango. En la figura 1.11 se muestra un esquema de lo que observaron. Cuando se aplicó una tensión de tracción por encima del valor de fluencia ($\sigma_2 > \sigma_{0.2\%}$) ocurrió un salto repentino en el valor de i , pero luego cayó abruptamente, seguido a esto, la velocidad de permeación vuelve a subir hasta llegar a un estado estacionario ($i_{ee,2}$) superior a los correspondientes para cargas inferiores ($i_{ee,2} > i_{ee,1} > i_{ee,0}$). El salto repentino lo atribuyeron al hecho de que con la deformación plástica asociada a esta tensión de

tracción ($\sigma_2 > \sigma_{0.2\%}$), las dislocaciones presentes se mueven y salen de la red cristalina, conllevando consigo la liberación del H que se encontraba anclado a ellas. Una vez es retirada la tensión (σ_2) el i no regresó al valor inicial ($i_{ee,0}$). Esto indica, que ocurrió un efecto irreversible en el material.

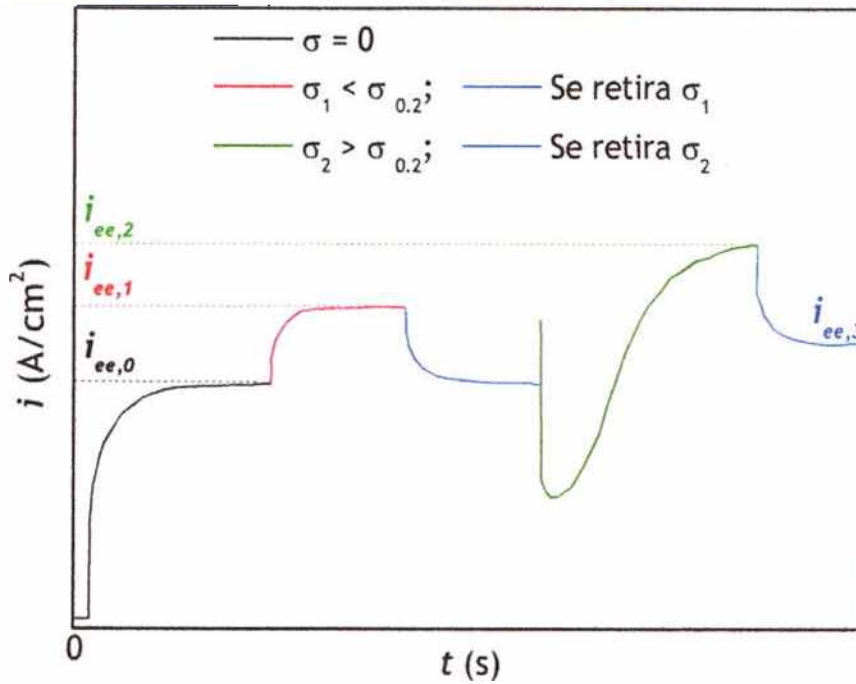


Figura 1.11. Dependencia de la velocidad de permeación (i) con la tensión de tracción aplicada en la difusión de H en un material ferroso. Blundy y col. [74].

1.7.2. Efecto sobre la difusividad (D)

De otro lado, Beck y col [73] demostraron que la difusividad del H es independiente de la tensión aplicada y esto lo observan en los transitorios de permeación obtenidos para el hierro Armco bajo los siguientes valores de tensiones de tracción: $\sigma = 0, \sigma = 10 \text{ kg/mm}^2$ y $\sigma = 25 \text{ kg/mm}^2$. Estos transitorios son prácticamente iguales, es decir evolucionaron de igual forma. (Ver figura 1.12.)

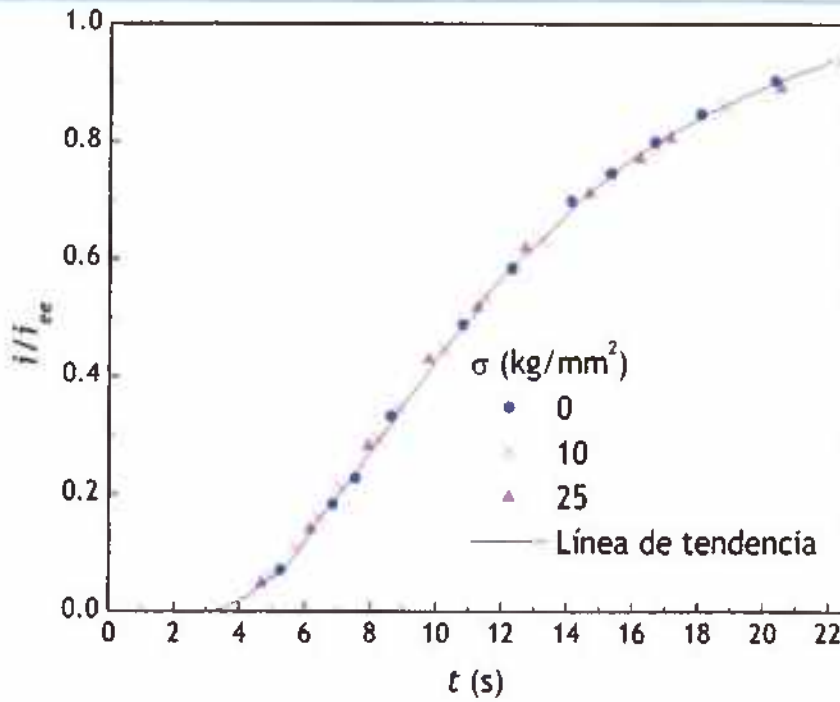


Figura 1.12. Variación de la relación densidad de corriente/ densidad de corriente en estado estacionario (i/i_{ee}) con la tensión aplicada (σ) para el hierro Armco, espesor $L = 0,77$ mm. Figura digitalizada a partir de la original del trabajo de Beck y col [73].

1.8. Daño por hidrógeno en aceros API

El Instituto Americano del Petróleo (*American Petroleum Institute: API*), es a nivel mundial el instituto que indica la mayoría de las especificaciones para los aceros empleados en las tuberías. La serie 5LX, corresponde a los tipos de acero para tuberías no soldadas. El número que identifica a cada acero comprendido en esta serie, corresponde a la mínima tensión de fluencia requerida. Esto es por ejemplo, un acero API 5L X60 debe tener como mínimo una tensión de fluencia de 60 ksi ~ 413 MPa.

Las tuberías fabricadas con este tipo de aceros, abarcan largas distancias para poder transportar masivamente petróleo y gas natural. Las presiones de operación para lograr este fin son de hasta 10 MPa ó 15 MPa [75]. De allí, que estos materiales deban tener propiedades mecánicas adecuadas, tales como una buena resistencia mecánica y una suficiente tenacidad.

Por otro lado, el petróleo y el gas pueden contener dióxido de carbono (CO_2) y sulfuro de hidrógeno (H_2S). Estos gases pueden disolverse en medios acuosos y formar soluciones ácidas altamente corrosivas para los aceros al carbono de baja aleación. Por lo tanto, pueden ocurrir ciertos procesos de corrosión en la superficie de la tubería que como

resultado causan la formación de hidrógeno atómico. Como por ejemplo de este tipo de reacciones esta la siguiente reacción neta:



El hidrógeno atómico adsorbido en la superficie puede recombinarse como $\text{H}_{2(g)}$, al ocurrir esto no hay daño alguno sobre el acero. Pero en presencia de especies que contienen azufre, la cinética de recombinación del H atómico adsorbido puede ser significativamente retardada y como resultado el hidrógeno atómico es absorbido por el acero [76].

En la literatura se indica que hay dos tipos de daño por hidrógeno que pueden ocurrir en estos aceros por la presencia del H_2S . Estos son: la fisuración inducida por hidrógeno, cuyas siglas en inglés son *HIC* (*hydrogen induced cracking*) y fisuración bajo tensión en presencia de sulfuros, cuyas siglas en inglés son *SSC* (*sulfide stress cracking*).

1.8.1. Fisuración inducida por hidrógeno

Esta forma de daño por H puede darse en ausencia de tensiones. Ocurre cuando el hidrógeno atómico en el material difunde hacia sitios tales como las interfaces de inclusiones no metálicas - matriz, bordes de grano y regiones triaxiales en tracción como es el caso de las entallas. En estos sitios, el H se recombina en su forma molecular y como consecuencia se crean ampollas internas que generan una presión tal que al llegar a un valor crítico induce la fisuración del material en dichos sitios.

La microestructura, las inclusiones no metálicas y por lo tanto la composición química, son las variables metalúrgicas que influirán en la mayor o menor resistencia que tenga un acero al *HIC*. La mayoría de los aceros para cañerías contienen ferrita como fase predominante en su microestructura [77], sin embargo se asocia a las microestructuras templadas y revenidas la mayor resistencia al *HIC*. Inclusiones no metálicas de MnS del tipo II, son sitios particularmente favorables para la iniciación de fisuras. Es por ello que se adiciona Ca a estos aceros, porque este elemento forma inclusiones de S globulares reduciendo el área de la interface efectiva para la precipitación del H. El contenido de azufre debe ser menos del 0,01% también para evitar que se formen inclusiones del tipo II.

Bajos contenidos de carbono, manganeso y fósforo son requeridos para evitar la segregación y los efectos asociados a ello, como es la propagación de las fisuras a través de bandas de segregación y la formación de bandas que contienen martensita o bainita. El manganeso es considerado en un nivel mínimo porque mejora la tenacidad del acero

restringiendo la aparición y la propagación de fisuras, esto ocurre porque refina los granos de la ferrita. En algunas ocasiones, esto es cuando el medio se encuentra en un pH por encima de 5, se forman sobre la superficie del acero películas protectoras de níquel y cobre que impiden el ingreso del H atómico al material. Es entonces en estas ocasiones donde la adición de cobre y níquel tiene como objetivo disminuir la susceptibilidad del acero al *HIC*. También se conoce que emplear procesos termo-mecánicamente controlados (*TMCP: thermo-mechanically controled processing*) combinado con bajos niveles de azufre y carbono equivalente dan como resultado piezas con alta resistencia al *HIC*.

1.8.2. Fisuración bajo tensión en presencia de sulfuros

Esta forma de ataque se da principalmente en los aceros con resistencia a la fluencia alta, esto es mayor que 550 MPa y además deben existir tensiones de tracción en el acero. Según lo especificado en la norma API, esto ocurriría para los aceros con un grado X80 (80 ksi - 551 MPa) o superior. También es el caso de aceros con una dureza superior a 248 HV. La fisuración se puede iniciar en regiones de la zona afectada por el calor de los caños soldados, donde la microdureza es alta.

En este tipo de daño, el H atómico que ingresó también difunde hacia los sitios tales como las interfaces de las inclusiones, los bordes de grano, etc. Pero a diferencia del *HIC*, la fisuración no se inicia por un efecto de la recombinación del H atómico en su forma molecular en estos sitios, sino por una interacción entre el H atómico y la red bajo la influencia de las tensiones soportadas por el acero.

La resistencia mecánica de estos aceros es el factor principal a considerar sobre la resistencia al *SSC*. La microestructura también influye y debe ser considerada, tal como lo indicaron Sojka y col [78] y G. Echaniz y col [79]. Hay una asunción general de aceptar que la martensita revenida es la microestructura más conveniente para la resistencia al *SSC* en estos materiales.

Sojka y col [78] estudiaron un acero API X60, en la condición de entrega, esto es con una microestructura de ferrita y perlita en poca proporción. Una segunda condición corresponde al material templado y revenido, con una microestructura de martensita revenida. Realizaron ensayos de resistencia al *SSC* según lo especificado en la norma NACE TM0177, método A. En este método los ensayos de tensión se realizan con carga constante. Bajo estas condiciones, encontraron que el acero API X60 con una microestructura de martensita revenida soportó una mayor tensión que con la microestructura en la condición de entrega, en una diferencia de 180 MPa. Y que esto era causado por la influencia de la microestructura.

G. Echaniz y col [79] encontraron que un acero de baja aleación AISI 4130, con microestructura compuesta de listones de martensita revenida junto con una fase conformada por ferrita y carburos más una fina dispersión de carbonitrutos de niobio (CN)Nb tiene una buena resistencia al SSC y además una mayor resistencia en comparación a este mismo tipo de acero con una microestructura tipo bainita superior (listones de ferrita con carburos entre los listones). Esto lo observaron al obtener mayores valores de K_{SSC} para el primer tipo de microestructura mencionada y a una misma tensión de fluencia en los dos tipos de microestructuras. El ensayo de resistencia al SSC que siguieron es el especificado en la norma NACE TM 0177-96, según método D.

Capítulo N° 2

Modelos de cálculo desarrollados

En este capítulo se describe el desarrollo de una metodología para la caracterización de las trampas débiles y fuertes que posiblemente existan en el material estudiado. Esta metodología utiliza los datos experimentales de la técnica de permeación de hidrógeno y además las siguientes herramientas de la matemática computacional:

- ♦ Resolución de la ecuación diferencial de difusión con términos de atrapamiento, por medio de diferencias finitas.
- ♦ Obtención del mínimo de una función de varias variables por la técnica de gradientes conjugados, la función a minimizar es la diferencia cuadrática media entre el transitorio de permeación calculado teóricamente y el transitorio de permeación experimental. El conjunto de variables de las que depende esta función es un juego de parámetros de difusión y atrapamiento.

Estas técnicas se han implementado en un programa escrito en el lenguaje FORTRAN 90, denominado: ajuste múltiples curvas - versión 1: *ajuelmc1*, cuyo texto se presenta en el apéndice de este trabajo.

El esquema adoptado para este capítulo es el siguiente: primero se desarrollan los principios teóricos del modelo de difusión con atrapamiento y equilibrio local aplicado en el presente trabajo. Segundo, se definen los conceptos de trampa débil y trampa fuerte, y se demuestra que el efecto de una trampa débil puede estar adecuadamente descrito mediante un coeficiente de difusión aparente que interviene en una ecuación diferencial de difusión con formato idéntico a la ley de Fick. Por el contrario, las trampas fuertes dan lugar a una ecuación cuyo formato no es el de la ley de Fick y no tiene solución analítica. A continuación se aprovecha esta propiedad de las trampas débiles para proponer un esquema de cálculo numérico basado en el coeficiente de difusión aparente denominado $D_{L,w}$, menor que el propio del sistema D_L , y que permite un ahorro sustancial de los recursos computacionales; este esquema implica la definición de una pseudo constante de equilibrio K' . Seguidamente se presenta la solución analítica del problema, restringida al caso de la presencia de trampas débiles solamente.

Luego de estos conceptos introductorios, se desarrolla el método numérico de diferencias finitas para la resolución de la ecuación diferencial de difusión en presencia de trampas débiles y fuertes.

Esta solución numérica permitió establecer un criterio de energía de unión crítica ($E_{b,crit}$) que permitió decidir si una trampa es débil o no. Sobre la base de este último análisis, se establece una forma más sencilla para calcular dicha energía crítica basada en el cálculo de la fracción de trampas ocupadas.

Finalmente, a partir de una ecuación deducida analíticamente en la bibliografía para el “time lag” del transitorio de permeación, en presencia de una trampa fuerte o débil, se lleva a cabo una validación del modelo de cálculo numérico desarrollado.

2.1. Principios teóricos y consideraciones

El material analizado no es ideal, por lo tanto contiene defectos o sitios de atrapamiento en los cuales el hidrógeno que difunde puede ingresar. En este desarrollo se adoptan las siguientes hipótesis: a) las trampas son del tipo saturable y por ende cada trampa tiene capacidad para alojar un solo átomo de hidrógeno [80]; b) las trampas son reversibles, es decir que existe un intercambio permanente entre el hidrógeno alojado en ellas y el hidrógeno alojado en los intersticios normales de la red (INR); c) la distribución de las trampas en el material es uniforme; d) las trampas no están conectadas entre sí, de manera tal que el proceso de difusión tiene lugar exclusivamente entre sitios INR [33].

La ecuación diferencial que se aplica a este sistema es la planteada por McNabb y Foster, ecuación 2.3 [40]. Esta ecuación se obtiene considerando válida la ley de Fick, la cual es aplicada para realizar un balance de masa para el hidrógeno en un elemento de volumen según la siguiente expresión:

$$\frac{\partial C_L}{\partial t} = D_L \frac{\partial^2 C_L}{\partial x^2} \quad (2.1)$$

En la ecuación anterior, correspondiente a un material sin trampas, C_L es la concentración de hidrógeno en sitios INR de hierro con estructura cúbica centrada en el cuerpo (bcc), D_L es el coeficiente de difusión de la red libre de defectos y t el tiempo. Se supone difusión unidireccional a lo largo del eje de coordenadas x , perpendicular a la superficie de la membrana de permeación.

En presencia de trampas, con una densidad de sitios N y una fracción de sitios ocupados θ , se consideran las siguientes reacciones de intercambio de hidrógeno entre los INR y los sitios trampa:

a) La reacción de captura o atrapamiento, que involucra el pasaje de un átomo de hidrógeno desde un intersticio normal de la red hasta una trampa:



Donde, L representa un sitio INR, X representa una trampa saturable, $(H-L)$ y $(H-X)$ representan respectivamente los sitios INR y las trampas ocupados por hidrógeno. Los parámetros representativos de las actividades de los reactivos y de los productos son respectivamente la concentración de hidrógeno vinculado a los INR (C_L), la fracción de trampas vacías ($1-\theta$), la fracción de trampas ocupadas por hidrógeno (θ), la concentración de sitios INR no ocupados por el hidrógeno ($N_L - C_L$) siendo N_L la densidad de sitios INR. Teniendo en cuenta que el hidrógeno ocupa los sitios tetraédricos de la red bcc del hierro, que cada celda unitaria contiene 12 intersticios tetraédricos, que el parámetro de red a temperatura ambiente $a = 0,28664$ nm, se obtiene $N_L = 0,846$ mol/cm³.

Habitualmente la mayor parte de los INR no están ocupados por hidrógeno y C_L es despreciable frente a N_L . Entonces, puede considerarse $N_L - C_L \approx N_L = \text{constante}$. En consecuencia es posible asignar una actividad unitaria a los INR vacíos.

La velocidad de esta reacción está regida por una constante cinética de atrapamiento k_T y tiene la expresión $v_T = k_T C_L (1 - \theta)$. En esta expresión, C_L es el parámetro representativo de la actividad de hidrógeno vinculado a los INR y $(1 - \theta)$ es el parámetro representativo de la actividad de las trampas no ocupadas por hidrógeno.

b) La reacción de liberación o desatrapamiento, que es justamente la reacción inversa de la reacción de atrapamiento. La expresión para la velocidad de la reacción de liberación es $V_p = p\theta$, donde p es la constante cinética de la reacción de liberación y θ es el parámetro representativo de la actividad de las trampas ocupadas por hidrógeno. En cuanto a los sitios INR la mayor parte de ellos se encuentran no ocupados y se considera que su actividad no varía sustancialmente como consecuencia de las reacciones de atrapamiento o liberación.

Para tener en cuenta el intercambio de H entre los INR y las trampas, al término de acumulación de la izquierda de la ecuación 2.1 se le agregan dos términos correspondientes al flujo de hidrógeno que es atrapado por las trampas ($Nk_T C_L (1 - \theta)$) y liberado desde éstas ($Np\theta$). Donde N es la densidad de sitios trampa.

$$\frac{\partial C_L}{\partial t} + Nk_T C_L (1 - \theta) - Np\theta = D_L \frac{\partial^2 C_L}{\partial x^2} \quad (2.3)$$

Por otra parte, realizando un balance para la población de hidrógeno en las trampas, se cumple que:

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = k_T C_L (1 - \theta) - p\theta \quad (2.4)$$

A partir de la ecuación 2.4 puede deducirse una expresión para la constante de equilibrio de la reacción de atrapamiento. Considerando un sistema cerrado en el que el hidrógeno se distribuye entre trampas y sitios INR, la situación de equilibrio se alcanzará cuando

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = 0, \text{ es decir cuando la velocidad de liberación sea igual a la velocidad de}$$

atrapamiento. Usando esta condición se obtiene la relación $\frac{k_T}{p} = \frac{\theta_{eq}}{C_{L,eq}(1 - \theta_{eq})}$. En esta

expresión, $C_{L,eq}$ y θ_{eq} simbolizan respectivamente la concentración de hidrógeno en INR en equilibrio y la fracción de trampas ocupadas por hidrógeno en equilibrio.

La constante de equilibrio K se define como la relación entre las constantes cinéticas k_t y p , $K = k_T / p$. Resulta entonces la ecuación 2.5, en la que se ha omitido el subíndice “eq” dando por entendido que se ha alcanzado el equilibrio:

$$K = \frac{\theta}{C_L \times (1 - \theta)} \quad (2.5)$$

Esta definición de la constante de equilibrio de la reacción de atrapamiento coincide con la indicada por Carroll, Ferris y Turnbull o por Ramunni y colaboradores [81]. Tal como muestra la ecuación 2.5, Turnbull [33] considera que el parámetro representativo de la actividad del hidrógeno (a_L) en los sitios INR es C_L y no la fracción de sitios INR ocupados por hidrógeno (θ_L) como plantea Oriani [31].

A partir de la ecuación 2.5, la fracción de sitios trampa ocupados por hidrógeno θ en equilibrio con el hidrógeno en INR se puede expresar como:

$$\theta_{eq} = \frac{K \times C_L}{1 + KC_L} \quad (2.6)$$

2.1.1. Hipótesis del equilibrio local

Las ecuaciones diferenciales 2.3 y 2.4, propuestas por McNabb y Foster se proponen para la difusión del hidrógeno en presencia de trampas saturables. En ellas se consideran velocidades de atrapamiento y liberación de hidrógeno finitas.

Oriani [31] resaltó que en muchos sistemas, las velocidades de atrapamiento y liberación de hidrógeno son elevadas en comparación con la velocidad del proceso de difusión. Esta es la llamada hipótesis del *equilibrio local*. Cuando la velocidad de intercambio de hidrógeno entre las trampas y los INR es elevada, se alcanza el equilibrio. El equilibrio es local, porque el sistema analizado experimenta un fenómeno de difusión en el cual la concentración de hidrógeno en los INR (C_L) varía punto a punto. Asimismo variará la fracción de trampas (θ), pero en cada punto se cumplirá la relación de equilibrio, ecuación 2.6.

A partir de la hipótesis del equilibrio local se puede replantear el balance de materia para el hidrógeno en un elemento de volumen, considerando ahora un término de acumulación de hidrógeno en sitios INR y en trampas:

$$\frac{\partial C_T}{\partial t} = D_L \frac{\partial^2 C_L}{\partial x^2} \quad (2.7)$$

Donde C_T es la concentración total de hidrógeno, tanto en trampas como en INR. Es decir $C_T = C_L + C_X$, donde C_L es la concentración de hidrógeno en los INR y C_X es la concentración de hidrógeno en las trampas. Debe tenerse en cuenta que la concentración en trampas es $C_X = N \times \theta$, siendo N la densidad de trampas. Además, al existir equilibrio local, puede escribirse la fracción de trampas ocupadas θ en una posición dada del sistema de difusión en función de C_L en esa misma posición, de acuerdo a la ecuación 2.6. Al aplicar las consideraciones anteriores a la ecuación 2.7 se obtiene:

$$\frac{\partial C_L}{\partial t} + N \frac{\partial \left(\frac{KC_L}{1+KC_L} \right)}{\partial t} = D_L \frac{\partial^2 C_L}{\partial x^2} \quad (2.8)$$

La ecuación 2.8 puede considerarse como una simplificación de las ecuaciones generales de McNabb y Foster 2.3 y 2.4, para el caso en que se cumple la hipótesis del equilibrio local de Oriani.

Para que se cumpla la hipótesis del equilibrio local, el tiempo característico para la liberación del hidrógeno desde la trampa ($t_T = 1/p$) debe ser mucho menor que el tiempo característico para la difusión en un material y con una geometría dada. En el presente

caso de una membrana de espesor L , el tiempo característico de la difusión es $t_D = L^2 / D_L$. De esta manera, una condición necesaria para que se cumpla la hipótesis del equilibrio local es: $1/p \ll L^2 / D_L$. Esto significa que un dado material con una dada condición metalúrgica puede cumplir o no con la hipótesis del equilibrio local según sea el valor del espesor de la membrana de permeación. A mayor espesor, es más probable que la hipótesis del equilibrio local sea válida.

La ecuación 2.8 puede generalizarse para el caso de que hayan distintos tipos de trampas (tipos 1, 2, 3...) con fracciones ocupadas $\theta_1, \theta_2, \theta_3...$ y constantes de equilibrio $K_1, K_2, K_3...$:

$$\frac{\partial C_L}{\partial t} + \sum_{i=1}^R \left[N_i \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{K_i C_L}{1 + K_i C_L} \right) \right] = D_L \frac{\partial^2 C_L}{\partial x^2} \quad (2.9)$$

En la ecuación 2.9, R representa el número de diferentes tipos de trampas existentes en el material. El modelo y método de cálculo numérico que se desarrollan más adelante adoptan esta ecuación.

2.1.2. Trampas fuertes y débiles

En este trabajo, se plantea que la difusión de hidrógeno en el acero API 5L X60 está afectada por la presencia de trampas débiles y fuertes en él. Se hace referencia a ellas con los subíndices “W” (weak) y “S” (strong) respectivamente, para identificar los parámetros que caracterizan a uno u otro tipo.

En el caso de tener un sólo tipo de trampa débil y un sólo tipo de trampa fuerte, la ecuación diferencial a aplicar es un caso particular de la ecuación 2.9:

$$\frac{\partial C_L}{\partial t} + N_W \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{K_W C_L}{1 + K_W C_L} \right) + N_S \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{K_S C_L}{1 + K_S C_L} \right) = D_L \frac{\partial^2 C_L}{\partial x^2} \quad (2.10)$$

En lo que sigue del presente desarrollo se considera la existencia de un solo tipo de trampas débiles y un solo tipo de trampas fuertes.

2.1.2.1. Definición de trampa débil

Las trampas débiles se definen como aquellas cuya fracción ocupada por hidrógeno es baja ($\theta_w \ll 1$). Observando la ecuación 2.6, se deduce que para que se cumpla esta condición debe ser $K_w \times C_L \ll 1$. Entonces puede escribirse directamente:

$$\theta_w = K_w \times C_L \quad (2.11)$$

Es decir, existe una relación lineal entre la concentración de hidrógeno en las trampas y la concentración de hidrógeno en los INR. Esta es la característica distintiva de las trampas débiles.

Cabe destacar que una trampa puede ser débil o no de acuerdo a las condiciones del experimento. En efecto, considérese una trampa que cumple ($\theta \ll 1$) cuando el material es sometido a una actividad de hidrógeno moderada. Si la actividad de hidrógeno aumenta, también aumentará la fracción de trampas ocupadas y la trampa en cuestión puede dejar de ser débil de acuerdo a la definición enunciada. Es decir, el concepto de trampa fuerte o débil no es absoluto sino que está sujeto a las condiciones experimentales, en particular a la actividad de hidrógeno.

En los siguientes párrafos se considera que el material presenta solamente trampas débiles, y de un solo tipo. Teniendo en cuenta la ecuación 2.11, la ecuación 2.8 puede ser simplificada y transformarse en la ecuación 2.12, la cual puede ser resuelta analíticamente.

$$\frac{\partial C_L}{\partial t} = \left(\frac{D_L}{1 + N_w \times K_w} \right) \frac{\partial^2 C_L}{\partial x^2} \quad (2.12)$$

Es conveniente reescribir la ecuación 2.12 en términos de la concentración global en INR más trampas débiles (C_{L+W}). Entonces, $C_{L+W} = C_L + C_w$, donde C_w es la concentración de hidrógeno retenido en las trampas débiles. Teniendo en cuenta que $C_w = \theta_w \times N_w$, a partir de la ecuación 2.11 se obtiene:

$$C_{L+W} = C_L (1 + K_w \times N_w) \quad (2.13)$$

Puesto que existe una relación lineal entre C_{L+W} y C_L , se reemplaza C_L en función de C_{L+W} en la ecuación 2.12, resultando:

$$\frac{\partial C_{L+W}}{\partial t} = \left(\frac{D_L}{1 + N_w \times K_w} \right) \frac{\partial^2 C_{L+W}}{\partial x^2} \quad (2.14)$$

La ecuación 2.14 se aplica a un sistema que sólo contiene trampas débiles de un único tipo. Al comparar las ecuaciones 2.1 y 2.14 se ve que son similares. Las diferencias entre ambas son: a) El coeficiente de difusión D_L de la ecuación 2.1 ha sido reemplazado por la

expresión $\frac{D_L}{1+N_w \times K_w}$ de la ecuación 2.14; b) La concentración usada es C_{L+W} en el caso de la ecuación 2.14) y C_L en el caso de la ecuación 2.1. Esto significa que un sistema de difusión con sólo trampas débiles se comporta igual que un sistema de difusión sin trampas, pero con un coeficiente de difusión “aparente” (D_{ap}) dado por:

$$D_{ap} = \frac{D_L}{1+N_w \times K_w} \quad (2.15)$$

Al ser $D_{ap} < D_L$, el transitorio de permeación de un sistema con trampas es más lento que el de un sistema sin trampas. Si las trampas son débiles, ambos transitorios difieren en un factor $(1+N_w \times K_w)$ en la escala del tiempo. Si se representan el transitorio sin trampas y el transitorio con trampas débiles en un mismo gráfico con la escala de tiempo logarítmica, se verá que ambos tienen la misma forma y desplazados uno respecto del otro en el eje del tiempo en una distancia igual a $\log(1+N_w \times K_w)$.

Una vez desarrollado el transitorio creciente de permeación, el flujo estacionario de hidrógeno será:

$$J_{H,ee} = \frac{D_L \times C_{L,0}}{L} \quad (2.16)$$

Donde $C_{L,0}$ es la concentración de hidrógeno en los INR en una posición adyacente a la superficie de entrada de la membrana de permeación ($x = 0$). Dado que el mecanismo de difusión propuesto es exclusivamente vía intersticios normales de la red, el flujo estacionario es independiente de la presencia de trampas.

Introduciendo la concentración global en sitios INR más trampas débiles en esta misma posición, $C_{L+W,0} = C_{L,0}(1+K_w \times N_w)$, y teniendo en cuenta la ecuación 2.15, se obtiene:

$$J_{H,ee} = \frac{D_{ap} \times C_{L+W,0}}{L} \quad (2.17)$$

Es decir que el flujo estacionario puede expresarse indistintamente en función de la concentración en sitios INR y el coeficiente de difusión de la red libre de defectos, ecuación 2.16, o bien en función de la concentración global en sitios INR más trampas débiles y el coeficiente de difusión aparente, ecuación 2.17.

En el caso de que existieran trampas débiles de distintos tipos (1, 2...R) con sus respectivas constantes de equilibrio para la reacción de atrapamiento $K_{w,1}, K_{w,2}...K_{w,R}$ y

concentraciones de hidrógeno en trampas $C_{w,1}$, $C_{w,2} \dots C_{w,R}$, puede demostrarse por un razonamiento análogo que:

$$\frac{\partial C_{L+W}}{\partial t} = D_{ap} \frac{\partial^2 C_{L+W}}{\partial x^2} \quad (2.18)$$

donde:

$$D_{ap} = \left(\frac{D_L}{1 + \sum_{i=1}^R N_{w,i} \times K_{w,i}} \right); C_{L+W} = C_L + \sum_{i=1}^R C_{w,i} \quad (2.19)$$

2.1.2.2. Trampas fuertes

A diferencia de las trampas débiles, las trampas fuertes son aquellas que, en las condiciones del experimento, alcanzan una fracción ocupada que no es despreciable frente a la unidad. Así, el término $K_s \times C_L$ no puede ser eliminado del denominador de la ecuación 2.6. Si coexisten trampas débiles de un solo tipo y trampas fuertes de un solo tipo, se aplica la ecuación 2.10. Sin embargo, ésta puede ser modificada en lo que respecta a las trampas débiles teniendo en cuenta la ecuación 2.11:

$$\frac{\partial C_L}{\partial t} + N_w \frac{\partial}{\partial t} (K_w C_L) + N_s \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{K_s C_L}{1 + K_s C_L} \right) = D_L \frac{\partial^2 C_L}{\partial x^2} \quad (2.20)$$

Reordenando adecuadamente la ecuación 2.20 y teniendo en cuenta que $C_{L+W} = C_L + K_w C_L$ se llega a:

$$\frac{\partial C_L}{\partial t} + N_s \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{K_s C_L}{(1 + K_w N_w)(1 + K_s C_L)} \right) = \frac{D_L}{1 + K_w N_w} \frac{\partial^2 C_L}{\partial x^2} \quad (2.21)$$

Es conveniente volver a escribir la ecuación 2.21 reemplazando C_L en función de C_{L+W} , la concentración global de hidrógeno en sitios INR y trampas débiles definida anteriormente. Teniendo en cuenta la ecuación 2.13 se obtiene:

$$\frac{\partial C_{L+W}}{\partial t} + N_s \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\frac{K_s}{(1 + K_w N_w)} C_{L+W}}{\left(1 + \frac{K_s}{1 + K_w N_w} C_{L+W} \right)} \right) = \frac{D_L}{(1 + K_w N_w)} \frac{\partial^2 C_{L+W}}{\partial x^2} \quad (2.22)$$

Se define ahora una pseudoconstante de equilibrio K_s' que relaciona a la concentración en las trampas fuertes con C_{L+W} , en lugar de relacionarla con C_L :

$$K_s' = \frac{K_s}{(1 + K_w N_w)} \quad (2.23)$$

Combinando las ecuaciones 2.15, 2.22 y 2.23 se obtiene:

$$\frac{\partial C_{L+W}}{\partial t} + N_s \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{K_s' C_{L+W}}{(1 + K_s' C_{L+W})} \right) = D_{ap} \frac{\partial^2 C_{L+W}}{\partial x^2} \quad (2.24)$$

En este punto hay que aclarar que el coeficiente D_{ap} que surge de la ecuación 2.15 refleja solamente el efecto de las trampas débiles, porque corresponde al caso de un material que contiene sólo trampas débiles. Pero en la ecuación 2.24 se está considerando un material con trampas débiles y con trampas fuertes, por lo tanto el D_{ap} de este sistema no está influenciado solamente por las trampas débiles, también lo estará por las fuertes. Así que se cambiará a partir de ahora la notación del D_{ap} de la ecuación 2.24 llamándolo D_{L+W} siendo éste último afectado solamente por las trampas débiles y que es diferente al D_{ap} verdadero que si es afectado por todas las trampas. Este D_{ap} se calcula según lo indicado en la sección 1.4.1.1.

Entonces como:

$$D_{L+W} = \frac{D_L}{1 + N_w \times K_w} \quad (2.25)$$

De esta manera, la ecuación 2.24 queda expresada así:

$$\frac{\partial C_{L+W}}{\partial t} + N_s \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{K_s' C_{L+W}}{(1 + K_s' C_{L+W})} \right) = D_{L+W} \frac{\partial^2 C_{L+W}}{\partial x^2} \quad (2.26)$$

Se compara ahora la ecuación 2.26 con la ecuación 2.8 que se transcribe a continuación:

$$\frac{\partial C_L}{\partial t} + N \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{K C_L}{1 + K C_L} \right) = D_L \frac{\partial^2 C_L}{\partial x^2} \quad (2.8)$$

La ecuación 2.8 es aplicable cuando existe un solo tipo de trampas en equilibrio local. Se ve que ambas ecuaciones tienen exactamente el mismo formato. Este resultado es de fundamental importancia para la implementación de los cálculos teóricos y los ajustes. En efecto, un sistema con una población de trampas débiles de un solo tipo y una población de trampas fuertes de un solo tipo puede describirse de dos maneras alternativas:

- a) Como un sistema en el que ambos tipos de trampas se consideran explícitamente y el coeficiente de difusión es el de la red libre de defectos, ecuación 2.20.
- b) Como un sistema en el que sólo se consideran explícitamente las trampas fuertes, mientras que el efecto de las trampas débiles está implícito en el valor del coeficiente de difusión D_{L+W} , ecuación 2.26.

En el caso de tener que resolver la ecuación diferencial que describe al sistema por un método numérico, la ecuación 2.26 resulta más conveniente que la ecuación 2.20. En efecto, de acuerdo a la ecuación 2.25, D_{L+W} es menor que D_L . Según sea el valor de $K_w N_w$, D_{L+W} puede ser uno o más órdenes de magnitud menor que D_L . Esto permite adoptar intervalos de tiempo más largos para el método numérico sin que el sistema se vuelva inestable y sin sacrificar precisión en el cálculo. De esta manera se puede reducir marcadamente el tiempo de cálculo de los transitorios de permeación simulados.

Por ejemplo, si se sigue el método de la ecuación 2.26, se usará un software que contemple un solo tipo de trampas. Luego de un eventual procedimiento de ajuste del transitorio simulado al transitorio experimental se obtienen los parámetros de ajuste, entre ellos el coeficiente de difusión D y los parámetros de atrapamiento K y N . De acuerdo a la ecuación 2.26, estos parámetros tendrán el significado de D_{L+W} , K_s' y N_s respectivamente. Respecto del coeficiente de difusión, se elegirá el menor valor de D (es decir D_{L+W}) entre todos los que conduzcan a un ajuste óptimo. Este coeficiente de difusión contiene implícitamente la información sobre las trampas débiles, ecuación 2.25. Por otra parte, la información sobre las trampas fuertes se obtiene explícitamente mediante los parámetros N_s y K_s' . La pseudoconstante de equilibrio K_s^* deberá ser corregida de acuerdo a la ecuación 2.23 para obtener la genuina constante de equilibrio, K_s .

En el caso de considerarse más de un tipo de trampa fuerte, siendo T el número de éstas, la ecuación 2.26 puede generalizarse agregando nuevos términos:

$$\frac{\partial C_{L+W}}{\partial t} + \sum_{i=1}^T N_{s,i} \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{K_{s,i}' \times C_{L+W}}{1 + K_{s,i}' \times C_{L+W}} \right) = D_{L+W} \frac{\partial^2 C_{L+W}}{\partial x^2} ; \quad 1 \leq i \leq T \quad (2.27)$$

Donde los parámetros $N_{s,i}$ y $K_{s,i}'$ representan respectivamente la densidad y la constante de equilibrio de cada tipo de trampa fuerte considerada.

El software de cálculo de los transitorios de permeación desarrollado en la parte teórica de esta tesis contempla la presencia de varios tipos de trampas. Según la interpretación dada por la ecuación 2.27, estos distintos tipos corresponden todos a trampas fuertes. Para el análisis de los resultados experimentales de la presente tesis se consideró la posibilidad de que existieran hasta dos tipos diferentes de trampas fuertes ($T = 2$). Sin embargo, como se explica en el capítulo de análisis de resultados, fue suficiente considerar un solo tipo.

2.2. Descripción del método numérico

El procedimiento de cálculo de los transitorios de permeación que se describe a continuación es un método de diferencias finitas que se realizó con el fin de analizar los transitorios experimentales de permeación. En la técnica de permeación con detección electroquímica se determina el flujo de hidrógeno que atraviesa la membrana de permeación mediante la medición de la corriente de oxidación del hidrógeno. La relación entre el flujo estacionario de hidrógeno y su corriente de oxidación está dada por:

$$J_{H,ee} = \frac{i_{H,ee}}{F} \quad (2.28)$$

Donde F es la constante de Faraday e $i_{H,ee}$ es la densidad de corriente de hidrógeno en estado estacionario (A/cm^2).

El tratamiento que se presenta a continuación es general, se aplica a cualquier soluto de concentración (C) que difunde a través de una membrana de espesor (L) con geometría de placa plana infinita y difusión unidireccional, gobernada por un coeficiente de difusión (D), en presencia de uno o más tipos de trampas saturables en equilibrio local. En particular, puede aplicarse a la difusión del hidrógeno, ya sea desde el punto de vista de la ecuación 2.8 o de la ecuación 2.26.

El método de diferencias finitas es adecuado para analizar el sistema estudiado, debido a que éste puede ser representado con una geometría simple, correspondiente a la de una placa plana. La figura 2.1, indica un esquema del sistema. En ésta se representa a la membrana de permeación como una placa de espesor L , dividida en m capas sucesivas o elementos de volumen denotados con el índice “ j ” es decir que $1 \leq j \leq m$. Cada una de estas capas tiene un espesor $\Delta x = L/m$ y están delimitadas por interfaces a través de las cuales tiene lugar el intercambio del soluto. C_j es la concentración de soluto en el elemento de volumen genérico j . El plano $x = 0$ coincide con la superficie de entrada o

interfaz en contacto con el H_2 gaseoso, y la concentración en ese plano es C_0 . El plano $x = L$ corresponde a la superficie de salida, en la cual se determina experimentalmente el flujo del soluto y allí la concentración es C_{m+1} . Se considera que el flujo de difusión es mayor que cero cuando ocurre de izquierda a derecha, en el sentido de crecimiento de x , y es negativo cuando ocurre de derecha a izquierda.

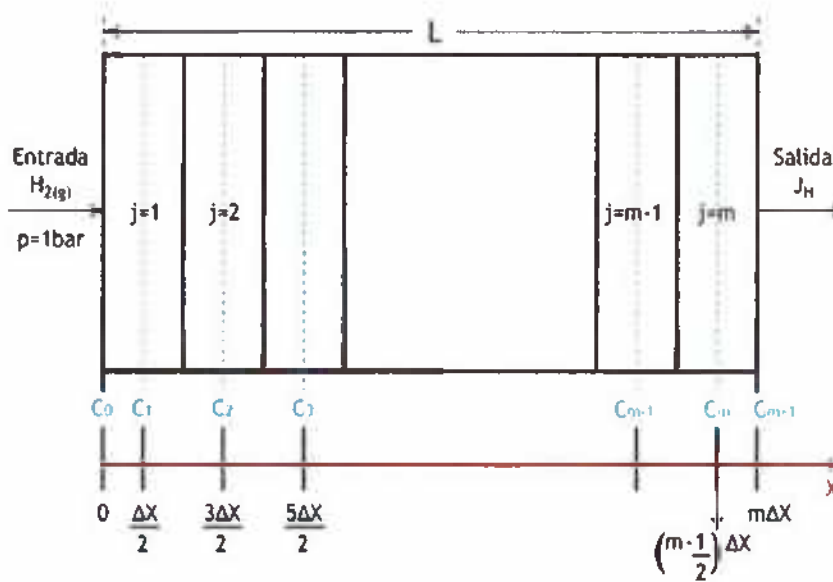


Figura 2.1. Esquema de la membrana de permeación representada como una placa plana.

Camino para la difusión

El camino para la difusión entre elementos de volumen adyacentes es igual a $\Delta x = L/m$. Mientras que el camino para la difusión entre la superficie de entrada y el elemento de volumen $j = 1$ es $\Delta x/2 = L/2m$. De la misma manera, el camino para la difusión entre el elemento de volumen $j = m$ y la superficie de salida es : $\Delta x/2 = L/2m$.

Condiciones de Contorno

Las condiciones de contorno y las iniciales definen el tipo de transitorio que es calculado. Es decir, si se resuelve la ecuación de difusión para el transitorio de permeación creciente o el decreciente.

a). Transitorios crecientes

Condición inicial

Si $t = 0$, $C_j = 0$, para $1 \leq j \leq m$

Condiciones de contorno

Si $t > 0$, $C_0 = C_0$ y $C_{m+1} = 0$

Comentarios:

1. C_0 es la concentración del soluto en la superficie de entrada. Para el caso de la permeación de hidrógeno, C_0 se obtiene combinando la ecuación 2.16 ó 2.17 con la ecuación 2.28 y aplicándolas a la situación de estado estacionario:

$$C_0 = \frac{i_{H,ee} \times L}{D \times F} \quad (2.29)$$

Donde $i_{H,ee}$ es la densidad de corriente de oxidación de hidrógeno en estado estacionario.

2. El potencial electroquímico en la superficie de salida es suficientemente alto para lograr la oxidación completa del hidrógeno; por lo tanto la concentración de hidrógeno en la superficie de salida (C_{m+1}) puede considerarse nula.

b). Transitorios decrecientes

Condición inicial

$$\text{Si } t = 0, C_j = C_0 \times \left(\frac{m-j+0.5}{m} \right), \text{ para } 0 \leq j \leq m+1$$

Condiciones de contorno

$$\text{Si } t > 0, C_0 = 0 \text{ para } x = 0 \text{ y } C_{m+1} = 0 \text{ para } x = L$$

Comentarios:

1. El transitorio decreciente se inicia cuando el transitorio creciente se ha desarrollado y se ha alcanzado el estado estacionario. Por lo tanto, la expresión para la concentración inicial es la correspondiente a un perfil lineal de concentraciones, desde $C = C_0$ en $x = 0$ hasta $C = 0$ en $x = L$.
2. En el caso de la técnica de permeación de hidrógeno con carga en fase gaseosa, el transitorio decreciente se inicia al poner la superficie de entrada de la membrana de permeación en contacto con aire. Se considera que, debido al oxígeno presente en el aire, las condiciones oxidantes en la superficie de entrada son suficientemente enérgicas como para que la concentración de hidrógeno en esa superficie sea nula.

Aproximación a la ley de Fick, cálculo de C y de ΔC_T

Teniendo en cuenta la definición de derivada parcial:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{\Delta C}{\Delta t} ; x = \text{constante} \quad (2.30)$$

Donde, el término de acumulación $\frac{\partial C}{\partial t}$ de la segunda ley de Fick se aproxima por un cociente de diferencias finitas:

$$\frac{\partial C}{\partial t} \approx \frac{\Delta C}{\Delta t} \quad (2.31)$$

De esta manera la ecuación diferencial de la segunda ley de Fick, para un dado elemento de volumen j , se aproxima mediante la ecuación 2.32:

$$\Delta C_{Tj} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \Delta t \quad (2.32)$$

Donde la concentración total del soluto (C_T) en el elemento de volumen j es igual a la concentración global del soluto en los sitios INR y en los R diferentes tipos de trampas, $C_T = C_i + C_1 + C_2 + \dots + C_R$. El término $\partial^2 C / \partial x^2$, es determinado para cada elemento de volumen y depende del camino de difusión.

La hipótesis del equilibrio local implica que el equilibrio entre trampas e INR, luego de cualquier ingreso o egreso de hidrógeno en el elemento de volumen, se alcanza instantáneamente. Para reflejar esta situación cada paso del cálculo consta de dos etapas: una etapa de duración Δt en la que se intercambia hidrógeno por difusión, y una etapa instantánea de redistribución del hidrógeno entre las distintas trampas y los INR, como se explica a continuación:

Primera etapa: cálculo del intercambio de soluto por difusión en cada elemento de volumen.

a) Estimación de la primera derivada, $\partial C / \partial x \approx \Delta C / \Delta x$. Esta estimación se realiza considerando Δx igual al camino de difusión definido previamente, para cada posición del sistema. Las posiciones en las que se estiman las primeras derivadas corresponden a las superficies que limitan a cada elemento de volumen por la izquierda y por la derecha, es decir los planos a través de los cuales el elemento de volumen intercambia soluto por difusión.

a.1). Para los elementos de volumen internos, $2 \leq j \leq m - 1$:

$$\begin{aligned}\frac{\partial C}{\partial x}\left(x = \frac{j}{m}L\right) &\cong \frac{\Delta C}{\Delta x}\left(x = \frac{j}{m}L\right) = \frac{C_{(j+1)} - C_j}{L/m} \\ \frac{\partial C}{\partial x}\left(x = \frac{j-1}{m}L\right) &\cong \frac{\Delta C}{\Delta x}\left(x = \frac{j-1}{m}L\right) = \frac{C_{(j)} - C_{(j-1)}}{L/m}\end{aligned}\quad (2.33)$$

a.2). Para el elemento de volumen $j=1$:

$$\begin{aligned}\frac{\partial C}{\partial x}\left(x = \frac{1}{m}L\right) &\cong \frac{\Delta C}{\Delta x}\left(x = \frac{1}{m}L\right) = \frac{C_2 - C_1}{L/m} \\ \frac{\partial C}{\partial x}(x=0) &\cong \frac{\Delta C}{\Delta x}(x=0) = \frac{(C_1 - C_0)}{L/2m}\end{aligned}\quad (2.34)$$

a.3). Para el elemento de volumen $j=m$:

$$\begin{aligned}\frac{\partial C}{\partial x}(x=L) &\cong \frac{\Delta C}{\Delta x}(x=L) = \frac{(C_{m+1} - C_m)}{L/2m} \\ \frac{\partial C}{\partial x}\left(x = \frac{m-1}{m}L\right) &\cong \frac{\Delta C}{\Delta x}\left(x = \frac{m-1}{m}L\right) = \frac{C_m - C_{m-1}}{L/m}\end{aligned}\quad (2.35)$$

b) Estimación de la segunda derivada, $\partial^2 C / \partial x^2 \approx (\partial C / \partial x|_{der} - \partial C / \partial x|_{izq}) / \Delta x$. Para este cálculo se utilizan las primeras derivadas estimadas previamente en los límites (izquierda y derecha) del elemento de volumen. Para la estimación de la derivada segunda, Δx es igual al espesor del elemento de volumen (L/m) en todos los casos.

b.1). Para los elementos de volumen internos, $2 \leq j \leq m-1$:

$$\begin{aligned}\frac{\partial^2 C}{\partial x^2}(j) &\cong \frac{\frac{\partial C}{\partial x}\left(x = \frac{j}{m}L\right) - \frac{\partial C}{\partial x}\left(x = \frac{j-1}{m}L\right)}{\Delta x} = \\ &\frac{\frac{C_{(j+1)} - C_j}{L/m} - \frac{C_{(j)} - C_{(j-1)}}{L/m}}{L/m} = \frac{C_{(j+1)} - 2C_j + C_{(j-1)}}{(L/m)^2}\end{aligned}\quad (2.36)$$

b.2). Para el elemento de volumen $j=1$:

$$\frac{\partial^2 C}{\partial x^2}(j=1) \cong \frac{\frac{\partial C}{\partial x}\left(x = \frac{1}{m}L\right) - \frac{\partial C}{\partial x}(x=0)}{\Delta x} = \frac{\frac{C_2 - C_1}{L/m} - \frac{(C_1 - C_0)}{L/2m}}{L/m} = \frac{2C_0 + C_2 - 3C_1}{(L/m)^2}\quad (2.37)$$

b.3). Para el elemento de volumen $j=m$:

$$\frac{\partial^2 C}{\partial x^2}(j=m) \cong \frac{\frac{\partial C}{\partial x}(x=L) - \frac{\partial C}{\partial x}(x = \frac{m-1}{m}L)}{\Delta x} =$$

$$\frac{\frac{(C_{m+1} - C_m)}{L/2m} - \frac{C_m - C_{m-1}}{L/m}}{L/m} = \frac{2C_{m+1} + C_{m-1} - 3C_m}{(L/m)^2} \quad (2.38)$$

Para que el sistema sea estable, el Δt debe ser pequeño. De acuerdo a Thomas y Stern [82], éste debe cumplir con la ecuación 2.39:

$$\Delta t = \frac{L^2}{D \times m^2} \times r, \quad (2.39)$$

Donde r es la relación de red, que debe ser suficientemente pequeña, normalmente menor que 0,5. En el presente caso, dadas las particulares condiciones usadas en los elementos de volumen $j=1$ y $j=m$, se adoptó un valor $r=0,2$.

Finalmente al combinar las ecuaciones 2.32 y 2.39 con la ecuación 2.36, 2.37 ó 2.38, según el elemento de volumen considerado, se obtiene que:

$$\left. \begin{aligned} \Delta C_{T(j=1)} &= (C_{j+1} - 2C_j + C_{j-1}) \times r \\ \Delta C_{T(j=1)} &= (2C_0 + C_2 - 3C_1) \times r \\ \Delta C_{T(j=m)} &= (2C_{m+1} + C_{m-1} - 3C_m) \times r \end{aligned} \right\} \quad (2.40)$$

Este primer cálculo proporciona el aumento de la concentración total de soluto dentro del elemento de volumen, debido a la difusión de soluto a través de los planos que lo limitan, en un intervalo de tiempo Δt . La siguiente etapa del problema es determinar cómo se distribuye esta cantidad de soluto ingresado entre los INR y los diferentes tipos de trampas.

Segunda etapa: redistribución instantánea del soluto difundido entre las trampas y los INR. En la realidad los fenómenos de difusión y de intercambio de soluto entre las trampas y los INR ocurren simultáneamente. Sin embargo, a los fines del cálculo es conveniente separar ambos procesos. El error de esta aproximación será menor cuanto menor sea el intervalo de tiempo considerado. Para establecer cómo se distribuye el soluto incorporado al elemento de volumen, se considera ahora que éste es un sistema cerrado. En

consecuencia, se plantea la conservación de masa para el soluto. Por otra parte, de acuerdo a la hipótesis del equilibrio local, se deben cumplir las relaciones de equilibrio. Suponiendo que hay trampas de un solo tipo, para un elemento de volumen j se tiene:

a) Conservación de la masa:

$$N(\theta_{j,f} - \theta_j) + C_{j,f} - C_j = \Delta C_T \quad (2.41)$$

b) Relación de equilibrio:

$$\theta_{j,f} = \frac{KC_{j,f}}{1 + KC_{j,f}} \quad (2.42)$$

En las ecuaciones anteriores:

$C_{j,f}$ es la concentración final del soluto una vez transcurrido el intervalo de tiempo Δt .

C_j es la concentración del soluto antes de transcurrir el intervalo de tiempo Δt .

$\theta_{j,f}$ es la fracción de trampas ocupadas al cabo del intervalo de tiempo Δt .

θ_j es la fracción de trampas ocupadas antes de transcurrir el intervalo de tiempo Δt .

Las ecuaciones 2.41 y 2.42 constituyen un sistema de dos ecuaciones con dos incógnitas, las cuales son $C_{j,f}$ y $\theta_{j,f}$. Este sistema puede resolverse analíticamente y conduce a una ecuación de segundo grado.

En el caso más general de un sistema con R tipos de trampas diferentes, con densidades $N_1, N_2, N_3, \dots, N_R$ y constantes de equilibrio de atrapamiento $K_1, K_2, K_3, \dots, K_R$, se plantea una ecuación para la conservación de la masa y R ecuaciones para las relaciones de equilibrio:

$$\sum_{i=1}^R N_i (\theta_{ij,f} - \theta_{ij}) + C_{j,f} - C_j = \Delta C_T \quad ; \quad 1 \leq j \leq m; \quad 1 \leq i \leq R \quad (2.43)$$

$$\theta_{ij,f} = \frac{K_i C_{j,f}}{1 + K_i C_{j,f}}$$

Donde θ_{ij} es la fracción inicial de trampas ocupadas del tipo i en el elemento de volumen j , $\theta_{ij,f}$ es la fracción ocupada de ese mismo tipo de trampa en ese elemento de volumen al cabo del intervalo de tiempo Δt , K_i es la constante de atrapamiento relacionada a cada tipo de trampa i . Las variables $C_{j,f}$, C_j y $\theta_{j,f}$ tienen el mismo significado que lo indicado en la ecuación 2.41.

Las ecuaciones 2.43 indican que para cada elemento j habrá que resolver un sistema de $R + 1$ ecuaciones con $R + 1$ incógnitas. Las incógnitas son: la concentración de hidrógeno final en los sitios normales, y las fracciones ocupadas finales de los R tipos de trampas. Por lo general, cuando $R > 1$ el sistema de ecuaciones no admite solución analítica y debe resolverse por un método numérico. Por ejemplo el método de Newton-Raphson es

aplicable una vez que se reemplaza cada $\theta_{ij,f}$ en la sumatoria de la ecuación 2.43 por su expresión en función de $C_{j,f}$ de acuerdo a la respectiva relación de equilibrio:

$$\sum_{i=1}^R N_i \left(\frac{K_i C_{j,f}}{1 + K_i C_{j,f}} - \theta_{ij} \right) + C_{j,f} - C_j = \Delta C_T \quad ; 1 \leq j \leq m \quad ; \quad 1 \leq i \leq R \quad (2.44)$$

En la ecuación anterior, que se resuelve numéricamente, la única incógnita es $C_{j,f}$.

La concentración final $C_{j,f}$ y las fracciones ocupadas finales $\theta_{ij,f}$ se usan como valores iniciales para el paso de tiempo siguiente.

Cálculo de la densidad de corriente i_H (A/cm²) en función del tiempo

Luego de calcular C_j para cada intervalo de tiempo, se determina a partir de la ecuación 2.45 el flujo de soluto para el plano que corresponde a la cara de salida de la placa, es decir para $x = L$. En el caso particular del experimento de permeación de hidrógeno con detección electroquímica, la densidad de corriente se calcula con la ecuación 2.46. Esta última se obtiene a partir de la ecuación 2.28.

$$J_H = -D \frac{\partial C}{\partial x} (x = L) \cong D \frac{C_m - C_{m+1}}{L/2m} \quad (2.45)$$

$$i_H = J_H \times F; \quad F = 96484 \text{ As/mol} \quad (2.46)$$

De esta forma, para cada paso de cálculo se obtiene un valor i_H . En definitiva, se obtiene una tabla de i_H como función del tiempo, que es lo que constituye el transitorio calculado o simulado de permeación.

En este trabajo se empleó $m = 40$ porque así se garantiza una suficiente exactitud en la solución numérica.

2.3. Procedimiento de ajuste de las curvas calculadas a las curvas experimentales

La lista de parámetros iniciales que el usuario ingresa en el programa de ajuste son:

- ♦ Espesor de membrana (L , cm)
- ♦ Densidad de trampas débiles (N_w , mol/cm³)
- ♦ Energía de unión de trampas débiles (ΔG_w , J/mol)
- ♦ Densidad de trampas fuertes (N_s , mol/cm³)
- ♦ Energía de unión de trampas fuertes (ΔG_s , J/mol)
- ♦ Entalpía de permeación (ΔH_p , J/mol)
- ♦ Factor preexponencial del coeficiente de permeación (ϕ_0 , mol H cm⁻¹ s⁻¹ bar^{-1/2}).

Los dos últimos parámetros son necesarios para calcular ϕ e i_{Hee} a una temperatura (T , K) según las ecuación 2.47 y 2.48 [41].

$$\phi = \phi_0 \times \exp(-\Delta H_p / RT) \quad (2.47)$$

$$i_{H,ee} = \frac{\phi \times F \times \sqrt{pH_2}}{L} \quad (2.48)$$

A excepción del espesor L , todos los parámetros pueden ser ajustados. El programa que se desarrolló para este trabajo admite hasta dos tipos de trampas fuertes, pero puede ser modificado para admitir más. El procedimiento de ajuste consiste de elegir los parámetros que van a ser ajustados y cambiarlos sistemáticamente hasta que el transitorio de permeación simulado alcance la máxima coincidencia posible con el transitorio de permeación experimental. Para ello se define un error del ajuste usando el concepto de la desviación cuadrática media. Esta desviación cuadrática se expresa en forma relativa al flujo estacionario de hidrógeno, como se describe a continuación.

El criterio de error del ajuste entre la curva teórica y la experimental es dado por la siguiente ecuación:

$$Error(\%) = \frac{1}{i_{Hee}} \sqrt{\frac{1}{n_{exp}} \sum_{i=1}^{n_{exp}} (i_{H,calc} - i_{H,exp})^2} \times 100 \quad (2.49)$$

donde n_{exp} es el número de puntos experimentales, $i_{H,calc}$ es la densidad de corriente calculada e $i_{H,exp}$ es la densidad de corriente experimental, en un mismo tiempo t .

El ajuste de las curvas teóricas o calculadas a las experimentales se realiza modificando los parámetros indicados anteriormente de manera tal de que el error dado por la ecuación (2.49) sea mínimo. Los parámetros óptimos serán aquellos que permitan alcanzar la máxima coincidencia entre el transitorio de permeación calculado y el transitorio de permeación experimental. Para ello se utiliza la subrutina FORTRAN VA04A de la biblioteca HSL (Harwell Subroutine Library) [83].

El método consiste en encontrar el mínimo de una función de n variables $f(x_1, x_2, \dots, x_n)$, sin ser necesario derivarla. Es iterativo y requiere que el usuario ingrese los valores iniciales estimativos de las variables $x_1, x_2, \dots, x_n$ para los cuales la función es mínima. La exactitud requerida para cada una de las variables debe ser especificada. El método se encuentra totalmente explicado en el trabajo de Powell [84].

2.4. Energía libre de atrapamiento ΔG

La energía libre de atrapamiento se define como el cambio de energía libre para la reacción de atrapamiento. Esta energía libre se relaciona con la constante de equilibrio de la reacción de atrapamiento mediante la siguiente relación termodinámica:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad (2.50)$$

Donde: ΔG° es el cambio de energía libre estándar para el proceso de atrapamiento, $R = 8,3144 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ es la constante de los gases, T la temperatura absoluta y K es la constante de equilibrio de la reacción de atrapamiento. El estado de referencia para la concentración de hidrógeno como soluto en los sitios INR, es considerado como el caso de una solución diluida ideal o estado tipo de Henry. La concentración de referencia elegida es $C_i = 1 \text{ mol/cm}^3$. Y para el hidrógeno atrapado, el estado de referencia corresponde a un valor de fracción de sitios trampa ocupados igual a $\theta = 0,5$.

Puesto que la trampa es un lugar donde el hidrógeno se encuentra en un estado más estable que en los INR, la energía libre de atrapamiento es siempre negativa.

En la descripción del programa de ajuste se empleó la notación ΔG como la correspondiente a la energía libre de atrapamiento, en lugar de ΔG° , sólo por cuestión de simplicidad. El cálculo para la energía libre de atrapamiento en el caso de trampas con carácter débil (ΔG_w) es diferente que para el caso de las trampas con carácter fuerte (ΔG_s). Lo anterior se explica a continuación.

2.4.1. Energía libre de atrapamiento, para sitios trampa con carácter débil (ΔG_w)

Como se mencionó previamente, la presencia de trampas en un material de solamente carácter débil, implica que la ecuación diferencial para la difusión a resolver sería la 2.14, que cumple con la segunda ley de Fick (ecuación 2.1).

Solución analítica para la difusión a través de una lámina cuando se cumple la ley de Fick

La solución de la ecuación 2.14 se puede obtener analíticamente, por ejemplo utilizando el método de la transformada de Laplace. Las ecuaciones 2.51 y 2.52 son dos soluciones analíticas equivalentes para los transitorios crecientes.

$$\frac{J_c}{J_{H,ee}} = \frac{1}{\sqrt{\pi\tau}} \sum_{n=0}^{\infty} \left(e^{-\frac{(2n+x)^2}{4\tau}} + e^{-\frac{(2n+2-x)^2}{4\tau}} \right) \quad (2.51)$$

$$\frac{J_c}{J_{H,ee}} = 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \left((-1)^n \times \left(e^{-n^2 \pi^2 \tau} \right) \times \cos n\pi(1-X) \right) \quad (2.52)$$

Donde: J_c es el flujo de hidrógeno que sale de la membrana de permeación en cualquier tiempo durante el transitorio creciente, $J_{H,ee}$ es el flujo de hidrógeno en el estado estacionario, $X = x/L$ define la posición del plano a través del cual se mide el flujo de hidrógeno y $\tau = \frac{t \times D}{L^2}$ es el tiempo adimensional, el cual se calcula usando $D = D_{L,w}$, dado por la ecuación 2.22. Las unidades para J_c y $J_{H,ee}$ son de $\text{mol H cm}^{-2}\text{s}^{-1}$.

Para tiempos bajos en relación con L^2/D , la ecuación 2.51 es más adecuada porque bastan pocos términos de la serie para alcanzar una solución exacta. En cambio para tiempos del orden de L^2/D o mayores, la ecuación 2.52 converge más rápidamente.

Habitualmente en el experimento de permeación el dato experimental obtenido es el flujo a la salida de la membrana; este plano está caracterizado por $x = L$ o bien $x = 1$. En este caso las ecuaciones 2.51 y 2.52 se transforman en:

$$\frac{J_c}{J_{H,ee}} = \frac{2}{\sqrt{\pi\tau}} \sum_{n=0}^{\infty} \left(e^{-\frac{(2n+1)^2}{4\tau}} \right) \quad (2.53)$$

$$\frac{J_c}{J_{H,ee}} = 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \left((-1)^n \times \left(e^{-n^2 \pi^2 \tau} \right) \right) \quad (2.54)$$

Usando los dos primeros términos de la ecuación 2.53 para $\tau \leq 0,25$ o bien los dos primeros términos de la ecuación 2.54 para $\tau > 0,25$ se obtienen valores del flujo adimensional de hidrógeno $\frac{J_c}{J_{H,ee}}$ que resultan confiables hasta la novena cifra decimal. Si se cambian las

condiciones de contorno de manera adecuada, se obtienen expresiones para el transitorio decreciente. En particular, si se considera el flujo de hidrógeno a través de la superficie de salida de la membrana se obtienen dos soluciones equivalentes dadas por 2.55 y 2.56.

$$\frac{J_D}{J_{H,ee}} = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi\tau}} \sum_{n=0}^{\infty} \left(e^{-\frac{(2n+1)^2}{4\tau}} \right) \quad (2.55)$$

$$\frac{J_D}{J_{H,ee}} = -2 \sum_{n=1}^{\infty} \left((-1)^n \times \left(e^{-n^2 \pi^2 \tau} \right) \right) \quad (2.56)$$

Donde J_D es el flujo instantáneo de hidrógeno a través de la superficie de salida durante el transitorio decreciente. Comparando 2.53 con 2.55 y 2.54 con 2.56 puede comprobarse la

siguiente relación que vincula al transitorio creciente con el decreciente en un sistema que cumple la ley de Fick:

$$\frac{J_D}{J_{H,ee}} = 1 - \frac{J_C}{J_{H,ee}} \quad (2.57)$$

Aplicación de la solución analítica al caso de un sistema con trampas débiles

Las ecuaciones 2.51 a 2.57 indican que en ausencia de trampas los transitorios de permeación crecientes y decrecientes son exactamente superponibles, una vez realizadas las operaciones matemáticas dadas por la ecuación 2.57. Esta propiedad también se cumple en presencia de trampas débiles, teniendo en cuenta que las ecuaciones 2.26 y 2.8 tienen un mismo formato como se vio anteriormente. Además también como consecuencia de la semejanza entre dichas ecuaciones, las trampas débiles no distorsionan la “forma” de los transitorios de permeación, sólo retrasan su evolución, en comparación con los transitorios de un material libre de trampas. En efecto, cuanto mayor es la población o la energía de unión de las trampas débiles, menor es D_{L+w} y mayor es el tiempo que debe transcurrir para alcanzar un determinado valor de τ . Cuantitativamente, este aumento en la escala del tiempo está dado por el factor $1 + K_w \times N_w$ de la ecuación 2.25.

Ahora bien, como indica la ecuación 2.25, existen diferentes combinaciones de $K_w \times N_w$ que conducen a un mismo valor de D_{L+w} y consecuentemente los transitorios de permeación resultantes para estas diferentes combinaciones serán idénticos. Así que, para evaluar la energía libre de atrapamiento de las trampas débiles ΔG_w , no basta con un transitorio de permeación a una única temperatura, pues para éste se tendrán diferentes valores de K_w que corresponderán a un buen ajuste y por ende diferentes valores posibles para ΔG_w , así mismo para N_w . Con lo cual, para determinar ΔG_w a partir de K_w y N_w es necesario evaluar la dependencia de D_{L+w} con la temperatura.

Dependencia de D_{L+w} con la temperatura

La ecuación 2.50 presentada anteriormente relaciona el cambio estándar de energía libre ΔG^0 con la constante de equilibrio K . Para analizar el cambio de la constante de equilibrio con la temperatura es necesario expresar ΔG^0 en función de las variables termodinámicas entalpía y entropía a partir de las cuales se define la energía libre:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (2.58)$$

Donde ΔH^0 es el cambio estándar de entalpía y ΔS^0 es el cambio estándar de entropía de la reacción de atrapamiento, respectivamente. En lo que sigue se supone que ΔH^0 y ΔS^0 son

independientes de la temperatura. Al reemplazar ΔG^0 de acuerdo a la ecuación 2.58 en la ecuación 2.50, se obtiene:

$$\ln K = + \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (2.59)$$

Es decir, que al representar la constante de equilibrio en función de la inversa de la temperatura absoluta se obtiene una recta de ordenada al origen $\frac{\Delta S^0}{R}$ y de pendiente

$M = -\frac{\Delta H^0}{R}$. La ecuación 2.59 puede aplicarse al caso de la reacción de atrapamiento de hidrógeno en una trampa débil:

$$\ln K_w = + \frac{\Delta S_w^0}{R} - \frac{\Delta H_w^0}{RT} \quad (2.60)$$

Por otra parte a partir de la ecuación 2.25 se puede obtener una expresión para K_w en función del coeficiente de difusión observado en un sistema que contiene sólo trampas débiles:

$$K_w = \frac{1}{N_w} \left(\frac{D_L}{D_{L+W}} - 1 \right), \quad (2.61)$$

$$\ln K_w = -\ln N_w + \ln \left(\frac{D_L}{D_{L+W}} - 1 \right)$$

Y combinando las ecuaciones 2.60 y 2.61:

$$\ln \left(\frac{D_L}{D_{L+W}} - 1 \right) = \ln N_w + \frac{\Delta S_w^0}{R} - \frac{\Delta H_w^0}{RT} \quad (2.62)$$

Puesto que N_w es independiente de la temperatura, al representar $\ln \left(\frac{D_L}{D_{L+W}} - 1 \right)$ en función de $1/T$, la ordenada al origen resulta ser una función del cambio estándar de entropía ΔS^0 y de la densidad de trampas débiles N_w . De la pendiente M de dicho gráfico se obtiene el cambio de entalpía estándar para la reacción de atrapamiento de las trampas débiles: $M = -\Delta H^0 / R$. El procedimiento descrito basado en las ecuaciones 2.61 y 2.62 permite obtener el cambio de entalpía estándar para la reacción de atrapamiento de las trampas

débiles a partir de la dependencia del coeficiente de difusión observado en función de la temperatura. Sin embargo, no permite obtener un valor absoluto de la constante de equilibrio de la reacción de atrapamiento ya que para esto se necesita el cambio de energía libre estándar, ecuación 2.58.

Según la termodinámica, la relación entre las variaciones de entalpía y energía libre está dada por:

$$\Delta G_w^0 = \Delta H_w^0 - T\Delta S_w^0 \quad (2.63)$$

Donde ΔS_w^0 es el cambio de entropía estándar para la reacción de atrapamiento. Este cambio de entropía no se conoce. Teniendo en cuenta que se trata de un cambio de entropía del hidrógeno entre fases condensadas (el reactivo es el hidrógeno unido a un INR del metal mientras que el producto es el hidrógeno unido a una trampa débil) puede decirse que el cambio de entropía de la reacción será pequeño y en primera aproximación puede considerarse igual a cero. Haciendo esta suposición puede considerarse entonces que $\Delta G_w^0 \cong \Delta H_w^0$ o bien, para simplificar la notación, $\Delta G_w \cong \Delta H_w$. Es decir que ΔG_w es independiente de la temperatura. Considerando válida esta última suposición puede modificarse la ecuación 2.61, reemplazando $K_w = e^{-\Delta G_w / RT}$ para obtener la expresión que relaciona $D_{L,w}$ con la temperatura:

$$\ln\left(\frac{D_L}{D_{L,w}} - 1\right) = -\frac{\Delta G_w}{RT} + \ln N_w \quad (2.64)$$

La ecuación 2.64 indica que representando $\ln\left(\frac{D_L}{D_{L,w}} - 1\right)$ en función de $1/T$, puede obtenerse de la pendiente ΔG_w y por ende K_w , mientras que de la ordenada al origen se obtiene la densidad de trampas débiles N_w , siempre que se cumpla la hipótesis de que $\Delta S_w^0 = 0$. En este caso, la pendiente sería $M = -\Delta G_w / R$.

El método descrito adecuado para el siguiente esquema de trabajo: a) Se realizan ajustes de transitorios de permeación individuales, en los cuales se considera a N_w un parámetro fijo; b) A partir de los parámetros obtenidos a las distintas temperaturas se realiza una regresión lineal de acuerdo a la ecuación 2.64; c) Se elige un nuevo valor de N_w y se repite el procedimiento. Sin embargo, en el presente trabajo se utilizó una metodología diferente, que consiste en el ajuste simultáneo de todos los transitorios de permeación de una dada muestra, exceptuando al primer transitorio creciente, como se verá más abajo.

2.4.2. Energía libre de atrapamiento, para sitios trampa con carácter fuerte (ΔG_s)

La discusión que sigue considera un solo tipo de trampa fuerte, pero puede generalizarse para varios tipos de trampas fuertes. De acuerdo a la ecuación 2.26 el programa de ajuste puede ser usado para resolver la ecuación para la difusión con presencia de trampas, considerando un D_{L+W} en lugar de un D_L . Luego de resolver la ecuación 2.26, la constante de equilibrio obtenida a partir del ajuste es en realidad la pseudo constante K_s' . Según la ecuación 2.50, la energía libre de atrapamiento ΔG_s debe estar referida a la constante de equilibrio real de las trampas fuertes, es decir a K_s .

Para lograr esto, se hace una corrección de la energía de atrapamiento obtenida del programa de ajuste que ha sido designada como $\Delta G_s'$. El parámetro $\Delta G_s'$ está relacionado con la pseudoconstante K_s' previamente definida. Esto se realiza de la siguiente manera:

Operando con las ecuaciones 2.23 y 2.25 se llega a que:

$$K_s = K_s' \times \frac{D_L}{D_{L+W}} \quad (2.65)$$

y al remplazar K_s y K_s' de la ecuación 2.50 por sus respectivas expresiones de energía:

$\Delta G_s = -RTL \ln K_s$ y $\Delta G_s' = -RTL \ln K_s'$, se obtiene la ecuación buscada para la corrección 2.66.

$$\Delta G_s = \Delta G_s' - RTL \ln \frac{D_L}{D_{L+W}} \quad (2.66)$$

Se define la energía de unión (E_b) de una trampa como la cantidad de energía que hay que entregar a un mol de hidrógeno para liberarlo de la trampa y ubicarlo en los INR. Como se verá más adelante, se puede considerar que $E_b \cong -\Delta G$. Aceptando esta aproximación, la ecuación 2.66 puede escribirse también como $E_{b,s} = E_{b,s}' + RT \ln(D_L / D_{L+W})$.

2.5. Cálculo teórico de los intervalos de energías de unión (E_b) correspondientes a las trampas débiles y fuertes

Previamente se definió un criterio cualitativo para considerar si una trampa es de carácter débil o fuerte. Para el primer caso se cumple que $\theta_w < 1$, mientras que para el segundo caso esta condición no se cumple. En este trabajo se ha adoptado la hipótesis del equilibrio local, equivalente a considerar que ambas trampas son reversibles, es decir que el hidrógeno atómico alojado en ellas va a ser liberado en el momento en el que las condiciones le sean favorables. Para el caso de la trampa débil el nivel energético del pozo

de potencial es mayor que el correspondiente al de la trampa fuerte, y por ende el hidrógeno atrapado podrá liberarse más fácilmente de ésta que de la fuerte. En otras palabras, la energía de activación (E_a) necesaria para salir de la trampa débil será menor que la necesaria para salir de la trampa fuerte. La energía de activación puede aproximarse a: $E_a \approx E_d + E_b$, donde E_d es la energía para la difusión, también denominada energía de barrera y que para el caso del hierro puro recocido es de 4,15 kJ/mol [10] y E_b es la energía de unión. Por lo tanto, se cumple que $E_{b,w} < E_{b,s}$. El carácter de la trampa, fuerte o débil en el hierro y sus aleaciones dependerá esencialmente de $|\Delta G_w|$ ó $|\Delta G_s|$ y de manera secundaria de la actividad del hidrógeno a la entrada de la membrana (a_H) y de la temperatura (T).

El objetivo de esta sección es establecer un criterio cuantitativo para definir una trampa como fuerte o débil. Como se mencionó anteriormente, el hecho de que una trampa sea fuerte o débil depende en primer lugar de su energía de unión, pero también depende secundariamente de la actividad de hidrógeno en la superficie de entrada y de la temperatura. En el análisis que se hace a continuación se suponen condiciones de carga en fase gaseosa con una presión parcial de hidrógeno igual a 1 bar, por lo tanto no se considera el efecto de la actividad de hidrógeno. Por otra parte, se considera un intervalo de temperatura del ensayo de permeación entre 10 y 90°C. Este análisis proporciona intervalos de energía de unión válidos para las condiciones experimentales de este trabajo, mas no para otras condiciones experimentales.

En este análisis también se toma como válida la hipótesis enunciada en 2.4.1 sobre el hecho de que el cambio de entropía de la reacción de atrapamiento es poco significativo, para poder identificar el cambio de la energía libre de atrapamiento con la entalpía de atrapamiento: $\Delta G^0 \equiv \Delta H^0$. Por otra parte, el hecho de tratarse de fases condensadas permite despreciar la variación del término pV de la ecuación $H = U + pV$ para poder hablar indistintamente de entalpía o de energía interna (U). En particular, la energía de unión de la trampa se puede expresar en función del cambio estándar de entalpía como $E_b \approx -\Delta H^0$.

Si se aceptan estas dos últimas suposiciones puede considerarse entonces que $E_b \approx -\Delta G^0$.

En la sección 2.5.1 se desarrollará un criterio para determinar si una trampa se comporta como débil o fuerte de acuerdo al valor de su energía de unión. Este criterio se basa en la coincidencia a simple vista de los transitorios de permeación crecientes y decrecientes. Posteriormente, en la sección 2.5.2 se verificará este criterio chequeando los valores de la fracción ocupada de las trampas θ y se definirá en forma práctica en qué casos se considera que θ es despreciable frente a la unidad. Finalmente, en la sección 2.5.3 se

interpretará el comportamiento de los transitorios de permeación para altas energías de unión.

2.5.1. Relación entre la energía de unión y el carácter débil de una trampa

Como fue expuesto en la sección 2.4.1 para un material con trampas débiles, hay múltiples combinaciones posibles de K_w y N_w que producen el mismo valor del producto $K_w \times N_w$. Estas combinaciones no sólo resultarán en un mismo valor de $D_{L,w}$ sino que además producirán transitorios de permeación idénticos. Este comportamiento será observado siempre que la energía de unión sea suficientemente baja como para que la fracción de trampas ocupadas sea despreciable frente a la unidad. Debe existir entonces un valor crítico de la energía de unión por encima de la cual los transitorios de permeación (calculados con $K_w \times N_w = \text{constante}$) no son idénticos y las trampas ya no podrán considerarse como débiles. Para hallar este valor crítico se calcularon transitorios teóricos, para una membrana de permeación de hierro puro sometida a carga en fase gaseosa con $p_{H_2} = 1 \text{ bar}$ y temperaturas en el intervalo entre 10 y 90°C. Los coeficientes de permeación (ϕ) y de difusión (D_L) del hierro puro, necesarios para el cálculo, fueron obtenidos respectivamente de las expresiones que se transcriben a continuación, tomadas de las referencias [41] y [10]:

$$\phi \text{ [mol}_H\text{cm}^{-1}\text{s}^{-1}\text{bar}^{-1/2}] = 2.57 \times 10^{-7} e^{-\frac{34300 \text{ J/mol}}{RT}} \quad (2.67)$$

$$D_L \text{ [cm}^2\text{s}^{-1}] = 5.12 \times 10^{-4} e^{-\frac{4150 \text{ J/mol}}{RT}} \quad (2.68)$$

El procedimiento utilizado fue el siguiente:

a) Se fija un valor $K \times N$ determinado (en este caso $K \times N = 20$); b) se varía la energía unión entre 20 y 60 kJ/mol, lo cual es equivalente a variar $\Delta G \text{ [kJmol}^{-1}]$ en el intervalo $-60 \leq \Delta G \leq -20$; c) para cada valor de ΔG se calcula K según la ecuación 2.59 y la suposición de que $E_b \approx -\Delta G^0 \approx -\Delta H^0$; d) se fija el valor de N de manera tal de cumplir con la condición $K \times N = \text{constante}$; e) se calcula el transitorio teórico de permeación.

En la figura 2.2 se muestran los transitorios de permeación crecientes calculados con el procedimiento descrito y además el transitorio de permeación calculado con la solución analítica para la ley de Fick, ecuaciones 2.53 y 2.54, con $D = D_L / (1 + K \times N)$, ecuación 2.25.

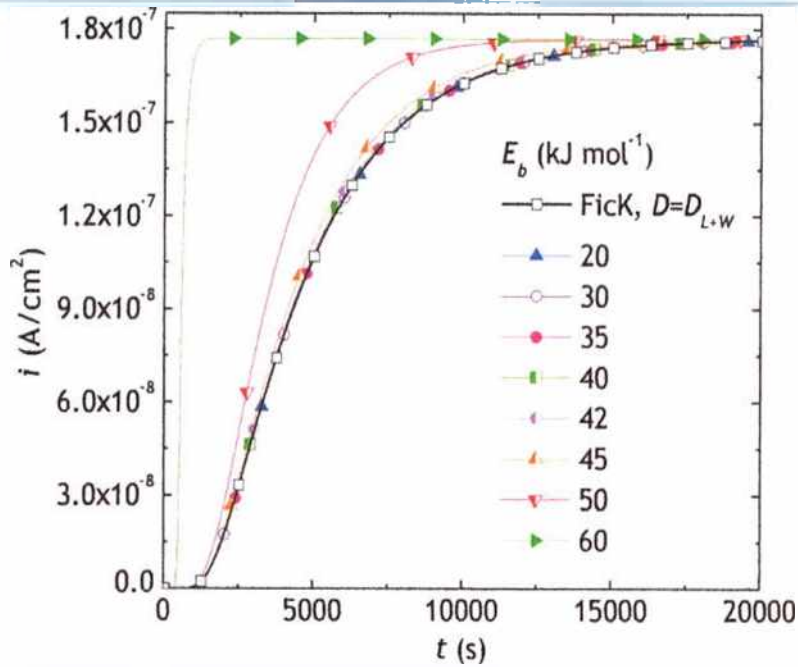


Figura 2.2. Transitorios crecientes de permeación. $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p_{H_2} = 1\text{ bar}$, $L = 4\text{ mm}$,
 $K \times N = 20$, $\phi_0 = 2,57 \times 10^{-7}\text{ mol H cm}^{-1}\text{ s}^{-1}\text{ bar}^{-1/2}$ y $E_{\phi} = 34,3\text{ kJ/mol}$.

En la figura 2.2 se presenta el resultado de los cálculos de los transitorios de permeación crecientes, para una de las temperaturas estudiadas 50°C . Se observa que los transitorios calculados con el software de diferencias finitas y con $E_b \leq 40\text{ kJ/mol}$ prácticamente coinciden con el transitorio calculado a partir de la solución analítica de la ecuación de Fick. Sin embargo, para valores de $E_b > 40\text{ kJ/mol}$, los transitorios cambian de forma y por ende no cumplen con el comportamiento esperado para las trampas débiles. Esto indica que, para estas condiciones experimentales, las trampas pueden considerarse como débiles cuando la energía de unión es menor que $E_b \sim 40\text{ kJ/mol}$. Las trampas con energía de unión mayor que 40 kJ/mol serán consideradas “fuertes” y su principal característica es que su transitorio de permeación no coincide con el transitorio calculado de acuerdo a la ley de Fick y con un coeficiente de difusión igual a $D_L/(1+K \times N)$. Es más, las trampas fuertes causan un cambio en la forma del transitorio: en consecuencia, no es posible encontrar un coeficiente de difusión tal que un transitorio de permeación calculado con este coeficiente y suponiendo válida la ley de Fick coincida con el transitorio de permeación de un material con trampas fuertes. En la figura 2.3 se presentan los transitorios de permeación decrecientes, calculados con los mismos parámetros que se usaron para la figura 2.2. Los resultados muestran igualmente que para energías de unión $E_b > 40\text{ kJ/mol}$ la forma del transitorio no coincide con el del transitorio resultante de la resolución analítica de la ecuación de Fick.

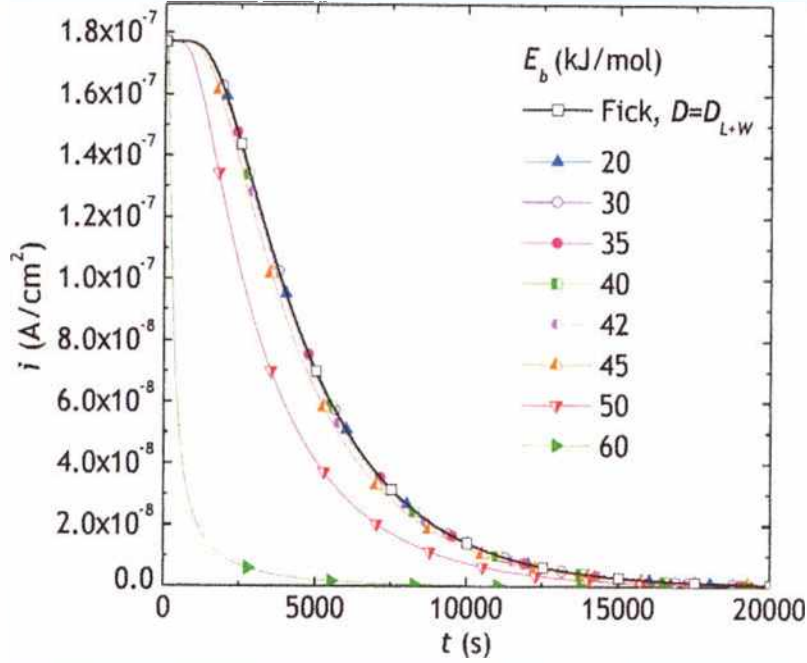


Figura 2.3. Transitorios decrecientes de permeación. $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p_{H_2} = 1\text{ bar}$, $L = 4\text{ mm}$, $K \times N = 20$, $\phi_0 = 2,57 \times 10^{-7}\text{ mol H cm}^{-1}\text{ s}^{-1}\text{ bar}^{-1/2}$ y $E\phi = 34,3\text{ kJ/mol}$.

El mismo análisis gráfico realizado para una temperatura de $50\text{ }^{\circ}\text{C}$, se hizo para las temperaturas de $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $90\text{ }^{\circ}\text{C}$, se observó que la E_b crítica variaba moderadamente. Para $10\text{ }^{\circ}\text{C}$, E_b crítica $\sim 35\text{ kJ/mol}$ y para $90\text{ }^{\circ}\text{C}$, E_b crítica $\sim 42\text{ kJ/mol}$.

Un análisis complementario que ilustra sobre la diferencia de comportamiento entre las trampas débiles y fuertes se presenta a continuación. El procedimiento para este nuevo análisis consistió en calcular transitorios de permeación por el método de diferencias finitas, manteniendo la densidad de trampas N en un valor fijo (en este caso $N = 10^{-6}\text{ mol/cm}^3$) y variando la energía de unión entre los valores de 20 y 80 kJ/mol. Los resultados de este análisis, junto con el transitorio para el caso de un material sin trampas $N=0$ se presentan en las figuras 2.4 y 2.5. En estas figuras, para una mejor comprensión y facilidad del análisis, se presenta una escala logarítmica del tiempo.

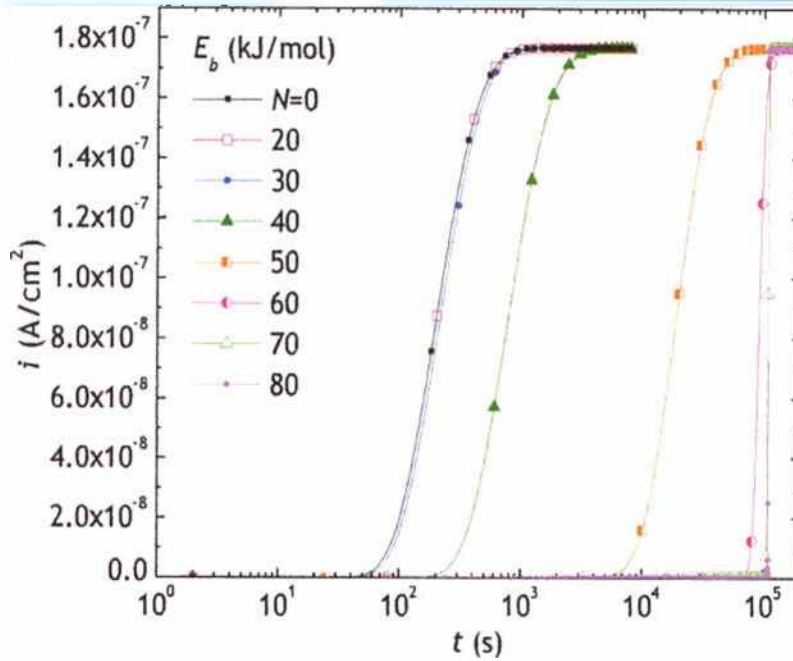


Figura 2.4. Transitorios crecientes de permeación. A excepción de la curva con $N = 0$, las curvas corresponden a una densidad de trampas fija, $N = 10^{-6} \text{ mol/cm}^3$ y fueron calculadas por diferencias finitas. $T = 50^\circ \text{C}$, $P_{H_2} = 1 \text{ bar}$, $L = 4 \text{ mm}$, $\phi_0 = 2,57 \times 10^{-7} \text{ mol H cm}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ bar}^{-1/2}$ y $E\phi = 34,3 \text{ kJ/mol}$.

En la figura 2.4 se observa en primer lugar que, a medida que aumenta la energía de unión, el transitorio de permeación se hace más lento en comparación con el del material libre de trampas. Para energías de unión bajas, este retraso es poco significativo. En segundo lugar se observa que la forma del transitorio de permeación para el caso de un material con trampas de baja energía de unión es idéntica a la de un material libre de trampas ($N = 0$). Este comportamiento se observa, en forma consistente con las figuras 2.2 y 2.3, para energías de unión menores o iguales que 40 kJ/mol. Este es el dominio de las trampas de baja energía. En estas condiciones se observa que el factor retraso del transitorio, medido como un segmento horizontal en la escala logarítmica coincide exactamente con $\log(1+KN)$, el factor de disminución del coeficiente de difusión dado por la ecuación 2.25.

Para energías de unión mayores que 40 kJ/mol los transitorios de permeación calculados continúan presentando mayor retraso a medida que aumenta E_b . Sin embargo, el factor de retraso ya no coincide con $(1+KN)$ sino que es menor. Finalmente, para energías de unión del orden de 70 u 80 kJ/mol el retraso del transitorio tiende a un valor fijo, independiente de la energía de unión. Respecto de la forma del transitorio, para energías de unión mayores que 40 kJ/mol se observa una distorsión creciente con respecto al transitorio calculado con $N=0$. La característica más destacada de esta distorsión es que la pendiente, medida con respecto a la escala logarítmica de tiempo, aumenta. En el caso extremo de

energías de unión de 70 a 80 kJ/mol, la forma del transitorio se asemeja cada vez más a una función escalón. El comportamiento para altas energías de unión será discutido en la sección 2.5.3.

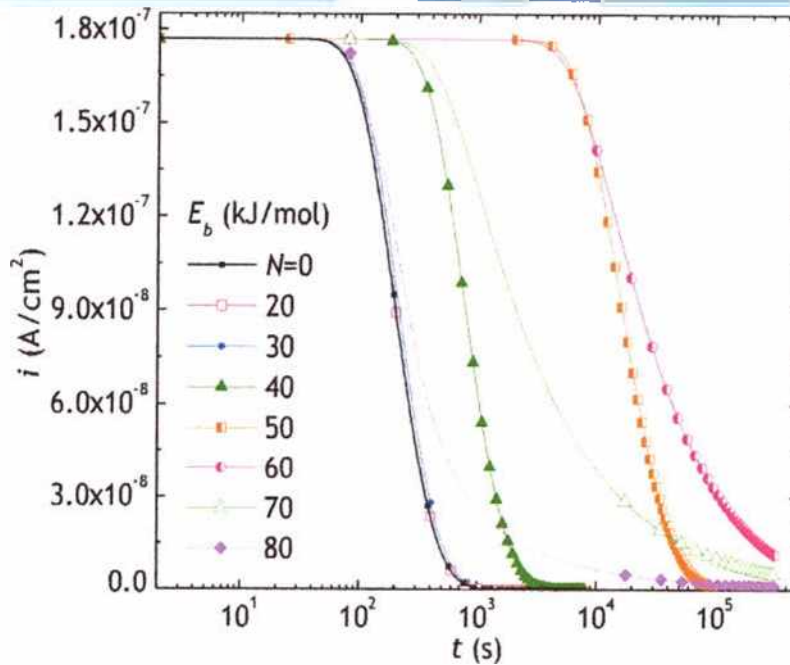


Figura 2.5. Transitorios decrecientes de permeación. A excepción de la curva con $N = 0$, las curvas corresponden a una densidad de trampas fija, $N = 10^{-6} \text{ mol/cm}^3$ y fueron calculadas por diferencias finitas. $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$, $p_{\text{H}_2} = 1 \text{ bar}$, $L = 4 \text{ mm}$, $\phi_0 = 2,57 \times 10^{-7} \text{ mol H cm}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ bar}^{-1/2}$ y $E\phi = 34,3 \text{ kJ/mol}$.

En la figura 2.5 se observa el comportamiento para los transitorios decrecientes calculados para una densidad de trampas fijas y una energía de unión variable. En este caso el comportamiento es algo más difícil de interpretar. Para energías de unión menores o iguales que 40 kJ/mol, el tiempo necesario para desarrollar el transitorio aumenta. El factor de retraso coincide exactamente con $(1 + KN)$, tal como se espera en el dominio de las trampas débiles. Sin embargo, cuando la energía de unión continúa aumentando, se observa que la primera etapa del transitorio decreciente se acelera mientras que la última etapa continúa retrasándose produciendo una “cola” que decae muy lentamente. En el caso extremo de energías de unión de 70 a 80 kJ/mol, la primera etapa del transitorio decreciente coincide con el correspondiente a $N=0$.

La interpretación de este comportamiento es la siguiente: durante el transitorio decreciente se produce la liberación del hidrógeno desde las trampas hacia la red. De acuerdo a la hipótesis del equilibrio local, en todo instante el hidrógeno atrapado se encuentra en equilibrio con el hidrógeno en los INR vecinos. A medida que aumenta la energía de unión, la concentración de equilibrio en los INR tal que posibilite la liberación

de hidrógeno es cada vez más baja, y el mecanismo de difusión *via* INR demanda más tiempo para lograr esa condición. Por lo tanto, para altas energías de unión (70 a 80 kJ/mol) se observa un flujo inicial que disminuye rápidamente; éste corresponde al hidrógeno que se encontraba en los INR al comenzar el transitorio decreciente. Posteriormente, se produce la liberación lenta del hidrógeno atrapado en la medida en que la concentración en los INR es suficientemente baja para permitir este proceso. Esto da lugar a la “cola” del transitorio que decae muy lentamente.

El comportamiento de los transitorios decrecientes para energías de unión entre 50 y 60 kJ/mol representa una situación intermedia entre el comportamiento de trampas débiles y el comportamiento de trampas de muy alta energía discutidos en los párrafos precedentes.

2.5.2. Relación entre la fracción ocupada de una trampa y el carácter fuerte o débil de ésta. Concepto de energía de unión crítica. Dependencia de las condiciones experimentales.

El criterio desarrollado en la sección 2.5.1 para establecer los dominios de trampas fuertes y débiles es esencialmente práctico. En efecto, se basa en la comparación a simple vista de los transitorios de permeación crecientes o decrecientes. Si se detecta una distorsión del transitorio respecto del comportamiento predicho por la ley de Fick, se trata de trampas fuertes. A partir de esta premisa se estableció una energía de unión de 40 kJ/mol como límite entre ambos dominios.

En esta sección se presenta un criterio cuantitativo basado en el valor de θ . Como se verá a continuación, el valor crítico de la energía de unión es fácil de calcular en condiciones diferentes de actividad de hidrógeno, temperatura, etc., pues no requiere el cálculo teórico de los transitorios de permeación por el método de diferencias finitas sino solamente un cálculo matemático sencillo.

Durante un transitorio de permeación existe un perfil de concentraciones a lo largo de la membrana de permeación (correspondiente al hidrógeno en los INR) y también un perfil de θ . Es decir que θ es una función de la posición y del tiempo; $\theta = \theta(x, t)$. El criterio desarrollado en esta sección se basa en el valor de θ en la superficie de entrada ($x = 0$), ya sea durante el transitorio creciente o bien antes de iniciar el transitorio decreciente.

El valor de θ correspondiente a una determinada energía de unión que se calcula a partir de la constante de equilibrio (K) y de la concentración local de hidrógeno en los INR, en la región adyacente a la superficie de entrada ($C_{L,0}$). De acuerdo a la ecuación 2.59 y a que $E_b \approx -\Delta G^0$, la constante de equilibrio límite pueden expresarse según la ecuación 2.69:

$$K_{crit} = e^{\frac{E_{b,crit}}{RT}} \quad (2.69)$$

Siendo $E_{b,crit} = 40$ kJ/mol para las condiciones analizadas en 2.5.1. Por otra parte, la fracción de trampas ocupadas crítica (θ_{crit}) puede expresarse, empleando la ecuación 2.6, en función de la K_{crit} y $C_{L,0}$:

$$\theta_{crit} = \frac{K_{crit} C_{L,0}}{1 + K_{crit} C_{L,0}} \quad (2.70)$$

El valor de $C_{L,0}$ se calcula teniendo en cuenta las ecuaciones para flujo estacionario de hidrógeno en términos de las condiciones a la entrada de la membrana de permeación:

$$J_{H,ee} = \frac{\phi \sqrt{pH_2}}{L} = \frac{D_L C_{L,0}}{L} \quad (2.71)$$

Puede obtenerse entonces,

$$C_{L,0} = \frac{\phi \sqrt{pH_2}}{D_L} \quad (2.72)$$

Donde los valores a emplear son los siguientes:

$$p_{H_2} = 1 \text{ bar}$$

$$\phi = 7,34 \times 10^{-13} \text{ mol H cm}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ bar}^{-1/2}$$

$$D_L = 1,093 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$$

Los valores de ϕ y D_L fueron calculados usando las ecuaciones 2.67 y 2.68 a la temperatura de 50°C, que es la temperatura usada para el análisis presentado en las figuras 2.2 y 2.3 de la sección 2.5.1. Reemplazando estos valores en la ecuación 2.72, se obtiene $C_{L,0} = 6,72 \times 10^{-9} \text{ mol H cm}^{-3}$. Finalmente, reemplazando este valor en la ecuación 2.70 y usando la ecuación 2.69 para calcular K_{crit} se obtiene: $\theta_{crit} = 0,020 = 2,0\%$.

Este resultado indica que, a partir de la inspección visual de los transitorios de permeación, una trampa cuya fracción ocupada en la superficie de entrada sea menor que 0,020 será considerada como débil. Dicho en otras palabras, para una trampa cuya fracción ocupada sea menor que 0,020 en la región adyacente a la superficie de entrada no

será posible, a partir de la información del transitorio de permeación, detectar alteración o distorsión alguna que lleve a la identificación y caracterización de esa trampa como trampa fuerte.

A continuación se usará este valor de $\theta_{crit} = 0,02$, para calcular la energía de unión crítica en condiciones de actividad de hidrógeno y temperatura diferentes a las de las figuras 2.2 y 2.3 de la sección 2.5.1. La actividad de hidrógeno se define en este trabajo por la ecuación 2.73.

$$a_H = \sqrt{p_{H_2}(\text{bar})} \quad (2.73)$$

Donde p_H es la presión parcial de hidrógeno en la superficie de entrada, si se trata de un ensayo de permeación con carga en fase gaseosa, o bien la presión “equivalente” de hidrógeno en un ensayo de permeación de hidrógeno con carga catódica. Cabe destacar que en ensayos con carga catódica puede alcanzarse $a_H \approx 10$ en ausencia de inhibidores de la recombinación del hidrógeno y $a_H \approx 100$ en presencia de dichos inhibidores. Para una membrana de permeación de hierro puro a una temperatura dada y con un espesor dado, el flujo estacionario de permeación es directamente proporcional a la actividad de hidrógeno:

$$J_{H,ee} = \frac{\phi_{(T)} a_H}{L} \quad (2.74)$$

Tal resultado surge al combinar las ecuaciones 2.71 y 2.73.

Si bien para la parte experimental de este trabajo sólo se utilizó actividad de hidrógeno unitaria ($p_{H_2} = 1$ bar), en los cálculos realizados a continuación se consideran otros valores de la actividad de hidrógeno para poder observar cómo cambia la energía de unión crítica en función de la actividad de hidrógeno.

El procedimiento para el cálculo de la energía de unión crítica a partir θ_{crit} es el inverso al usado para calcular θ_{crit} en función de $E_{b,crit}$, descrito en los párrafos anteriores: a partir de $a_H = \sqrt{p_{H_2}}$, ϕ y D_L se obtiene $C_{L,0}$ usando la ecuación 2.73; a partir de $\theta_{crit} = 0,02$ y $C_{L,0}$ se obtiene K_{crit} usando la ecuación 2.70; a partir de K_{crit} se obtiene $E_{b,crit}$ mediante la ecuación 2.69.

Los resultados detallados de este cálculo se presentan en la tabla 2.1 para el caso de actividad de hidrógeno unitaria, el cual corresponde a las condiciones experimentales del presente trabajo.

Tabla 2.1. Energía de unión crítica para considerar una trampa fuerte o débil usando el criterio $\theta_{crit,x=0} = 0,02$, en función de la temperatura, para $a_H = 1$. Los símbolos usados están definidos en el texto.

Temperatura (°C)	$C_{L,0}$ (mol H cm ⁻³)	K_{crit}	$E_{b,crit}$
10	$1,4 \times 10^{-09}$	$1,48 \times 10^7$	38,9
30	$3,2 \times 10^{-09}$	$6,37 \times 10^6$	39,5
50	$6,7 \times 10^{-09}$	$3,04 \times 10^6$	40,1
70	$1,3 \times 10^{-08}$	$1,58 \times 10^6$	40,7
90	$2,3 \times 10^{-08}$	$8,83 \times 10^5$	41,3

En la tabla 2.1 puede observarse que, para actividad de hidrógeno unitaria, el valor crítico de la energía de unión se incrementa levemente al aumentar la temperatura y se ubica en torno a los 40 kJ/mol. Estos resultados confirman los de la sección 2.5.1 En dicha sección se estableció, a partir de la coincidencia o no de los transitorios de permeación, una energía de unión crítica del orden de los 40 kJ/mol e independiente de la temperatura del ensayo de permeación en el intervalo de 10 a 90°C.

En la tabla 2.2 se presentan los valores de energía de unión crítica correspondientes a un intervalo de actividades de hidrógeno definido por $0,1 \leq a_H \leq 100$ y a temperaturas entre 10 y 90°C. En este caso los valores intermedios de $C_{L,0}$ y K_{crit} se omiten.

Tabla 2.2. Energía de unión crítica (kJ/mol) para considerar a una trampa fuerte o débil en función de la temperatura y la actividad de hidrógeno en la superficie de entrada.

T °C	$a_H = 0,1$	$a_H = 1$	$a_H = 10$	$a_H = 100$
10	44,3	38,9	33,5	28,0
30	45,3	39,5	33,7	27,9
50	46,3	40,1	33,9	27,7
70	47,3	40,7	34,2	27,6
90	48,3	41,3	34,4	27,4

Los resultados de la tabla 2.2 se han representado en la figura 2.6 para facilitar el análisis.

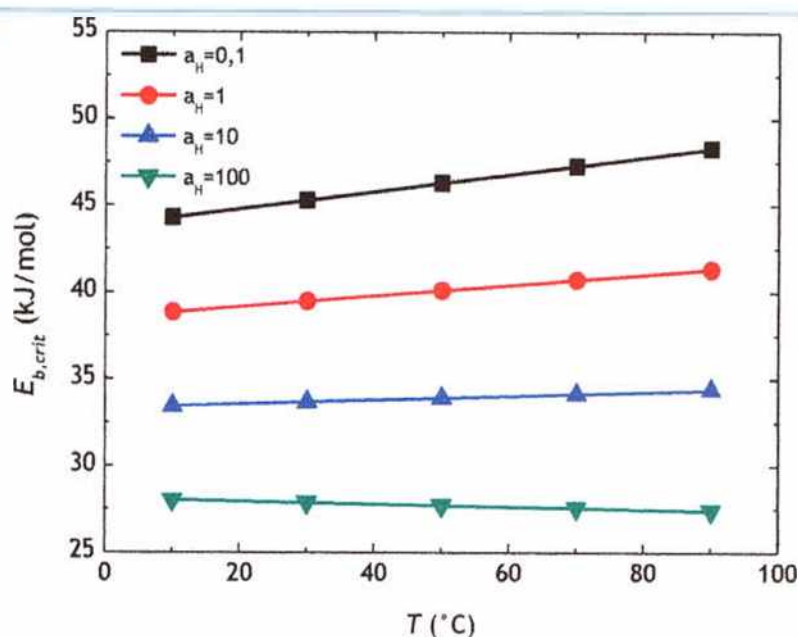


Figura 2.6. Dependencia de la energía de unión crítica para considerar una trampa fuerte o débil en función de la actividad de hidrógeno en la superficie de entrada y de la temperatura del ensayo de permeación.

La figura 2.6 muestra que, de acuerdo a los criterios establecidos en las secciones anteriores, una misma trampa, caracterizada por una determinada energía de unión, puede comportarse como fuerte o como débil en función de las condiciones del ensayo de permeación. Por ejemplo, una trampa con una energía de unión de 35 kJ/mol se comportará como débil si la actividad de hidrógeno en la superficie de entrada es 0,1 (presión parcial de hidrógeno = 0,01 bar). Sin embargo, esa misma trampa se comportará como fuerte si la actividad de hidrógeno es 100 (presión parcial de hidrógeno = 10^4 bar). Esto es así porque a baja actividad de hidrógeno la fracción de trampas ocupadas es despreciable frente a la unidad, en cambio esta misma trampa de energía de unión moderada y cuando la actividad de hidrógeno es elevada alcanza altas fracciones ocupadas y por lo tanto se comporta como trampa fuerte, presentando una distorsión en el transitorio de permeación. La figura 2.6 también muestra que no existe una marcada dependencia de la energía de unión crítica con la temperatura. En general, $E_{b,crit}$ aumenta moderadamente cuando la temperatura se incrementa. Sin embargo, para la actividad de hidrógeno más elevada, $E_{b,crit}$ disminuye levemente cuando aumenta la temperatura.

2.5.3. Trampas de muy alta energía.

En la sección 2.5.1 se mencionó el hecho de que al incrementar la energía de unión a valores del orden de 70 u 80 kJ/mol manteniendo a la vez la densidad de trampas constante, los transitorios de permeación calculados se asemejan cada vez más a una función escalón y el tiempo en que se produce el ascenso del flujo de hidrógeno se vuelve independiente de la energía de unión utilizada para el cálculo.

Este comportamiento sugiere que durante el transitorio de permeación se forma una capa adyacente a la superficie de entrada en la cual las trampas están completamente ocupadas por hidrógeno ($\theta = 1$), y una región adyacente en la cual las trampas aún están vacías ($\theta = 0$). A medida que transcurre el tiempo, el hidrógeno difunde *via* INR a través de dicha capa, y al terminar de atravesarla se aloja en las primeras trampas libres disponibles. De esta forma la capa con trampas saturadas va creciendo, y el frente de hidrógeno se desplaza hacia la superficie de salida. Cuando esta capa se extiende a todo el espesor de la membrana de permeación, se comienza a detectar hidrógeno en la superficie de salida. El flujo de hidrógeno crece entonces abruptamente hasta alcanzar el estado estacionario. Este comportamiento puede asemejarse al de un filtro que posee sitios donde se retiene una determinada sustancia; cuando todos los sitios están ocupados la sustancia deja de ser retenida. Esta situación se denomina *breakthrough* (ruptura). Se define entonces el tiempo de *breakthrough* (t_b) como el tiempo al cual se produce el aumento repentino del flujo de hidrógeno en la superficie de salida.

Para establecer una relación cuantitativa entre los parámetros de difusión y atrapamiento y t_b consideramos que en un dado instante t la posición del frente de hidrógeno conformado por la capa de sitios trampa saturados es x . Adoptamos además la hipótesis de estado cuasiestacionario, esto es: en un instante t , el flujo de hidrógeno a través de esta capa de espesor x , también variable con t , puede evaluarse mediante la expresión de estado estacionario:

$$J_{H(t)} = \frac{D_L C_{L,0}}{x} \quad (2.75)$$

El adoptar la hipótesis de estado cuasi estacionario es equivalente a suponer que la acumulación de hidrógeno en los INR es despreciable frente a la acumulación de hidrógeno en las trampas. Para las condiciones experimentales del presente trabajo, esto es para una actividad $a_H = 1$ y temperaturas entre 30 y 70 °C, la concentración de hidrógeno en los INR resulta ser entre $3,20 \times 10^{-9}$ y $1,29 \times 10^{-8}$ mol cm⁻³. Entonces, puede considerarse que esta suposición es válida si la densidad de trampas N es unas 100 veces mayor, es decir del orden de 10^{-7} a 10^{-6} mol cm⁻³. Para que la capa mencionada se incremente en un valor dx

en un intervalo de tiempo dt , habrá que llenar un número de trampas (medido en moles) igual a $N A dx$, donde A es el área o sección de flujo de la membrana de permeación. Por otra parte, el número de moles de hidrógeno disponibles para llenar esas trampas en un intervalo de tiempo dt es $J_H A dt$. Como cada átomo de hidrógeno llena una trampa, puede escribirse:

$$N A dx = J_H A dt \quad (2.76)$$

Combinando las ecuaciones 2.75 y 2.76 se obtiene la siguiente ecuación diferencial:

$$N dx = \frac{D_L C_{L,0}}{x} dt \quad (2.77)$$

Esta ecuación diferencial se resuelve para hallar $x(t)$ usando la condición de contorno $x(0) = 0$, es decir que todas las trampas están vacías al iniciar el transitorio de permeación. La solución es:

$$x = \sqrt{\frac{2D_L C_{L,0} t}{N}} \quad (2.78)$$

Es decir que el espesor de la capa saturada por hidrógeno es proporcional a la raíz cuadrada del tiempo. Cuando el espesor x de la capa saturada sea igual al espesor L de la membrana de permeación, se alcanzará el tiempo de *breakthrough* t_b :

$$t_b = \frac{NL^2}{2D_L C_{L,0}} \quad (2.79)$$

Esta ecuación muestra que el tiempo que tarda el frente de hidrógeno en llegar a la superficie de salida es mayor cuanto mayor es la densidad de trampas y el espesor de la probeta; en tanto este tiempo es menor cuanto mayor sean el coeficiente de difusión D_L y cuanto mayor sea la concentración de hidrógeno en los INR en la región adyacente a la superficie de entrada.

Finalmente la concentración $C_{0,L}$ se reemplaza en 2.79 según ecuación 2.72, y se obtiene:

$$t_b = \frac{NL^2}{2\phi\sqrt{p_{H_2}}} \quad (2.80)$$

Introduciendo en la ecuación 2.80 los valores de los parámetros utilizados en la sección 2.5.1 ($L = 0,4$ cm, $N = 10^6$, $\phi = 7,3396 \times 10^{-13}$ para 50°C y $a_H = 1$) se obtiene $t_b = 1,090 \times 10^5$ s. Este valor presenta una muy buena coincidencia con el tiempo de ascenso abrupto del transitorio para energías de unión de 70-80 kJ/mol, como se observa en la figura 2.4. Esto muestra que la hipótesis del avance del frente de hidrógeno y del estado cuasiestacionario son aceptables.

En las secciones 2.5.1 y 2.5.2 se vio que para un material con un único tipo de trampas sólo es posible determinar la energía de unión a partir de un único transitorio de permeación si ésta es superior a un cierto valor $E_{b,crit}$. Lo visto hasta ahora en la presente sección sugiere que también hay un valor máximo, el cual será llamado $E'_{b,crit}$, por encima del cual no es posible determinar E_b . Al calcular transitorios de permeación con una densidad de trampas fijas y distintas energías de unión por encima $E'_{b,crit}$, éstos se confunden en una misma función escalón. De manera que $E_{b,crit}$ y $E'_{b,crit}$ constituyen respectivamente una cota inferior y una cota superior para la energía de unión que puede ser determinada a partir de un transitorio de permeación.

2.5.3.1. Dependencia de $E'_{b,crit}$ con el coeficiente de difusión D_{L+w}

En la sección 2.5.1 se determinó la energía $E'_{b,crit}$ para los transitorios de permeación con un coeficiente de difusión $D_{L+w} = D_L / 21$ constante y a 50°C . En esta sección, se estudió la energía $E'_{b,crit}$ para diferentes valores de D_{L+w} a la misma temperatura. Esto, con el fin de analizar si la presencia de trampas débiles influye en el valor de la energía $E'_{b,crit}$. Por medio del programa *ajuelmc1* se calcularon los transitorios crecientes y decrecientes de permeación, para tres valores diferentes de D_{L+w} a saber: $D_{L+w} = D_L / 10$; $D_L / 100$; $D_L / 1000$ y para diferentes energías de unión de las trampas fuertes ($E_{b,s}$) en el intervalo comprendido entre 50 y 90 kJ/mol. La densidad de trampas fuertes $N_s = 1 \times 10^6$ mol/cm³ se mantuvo constante. En las figuras 2.7 y 2.8, se muestran los transitorios calculados para cada caso. De la figura 2.7, se observó que a medida que D_{L+w} disminuye la $E'_{b,crit}$ no cambia y se mantiene en un valor de aproximadamente 70 kJ/mol, en las condiciones estudiadas. Es decir, la energía a partir de la cual tiene lugar la formación de un frente de hidrógeno bien definido que avanza hasta alcanzar la superficie de salida es independiente de la cantidad de trampas débiles en el espécimen. Por otro lado, la mayor presencia de trampas débiles equivalente a valores de D_{L+w} menores, influye cambiando la forma final del transitorio donde se asemeja al transitorio sin

presencia de trampas fuertes $N_s = 0$. Es decir, la presencia de un gran número de trampas débiles enmascara el efecto de las trampas fuertes, como podría esperarse. En cuanto al tiempo en el que se desarrolla el frente (es decir el tiempo de evolución para los transitorios con energías de unión superior a los 70 kJ/mol), hay un leve retraso de mucho menos que un orden de magnitud, a penas apreciable sólo cuando hay muchas trampas débiles, que es el caso de $D_{L+w} = D_L / 100$.

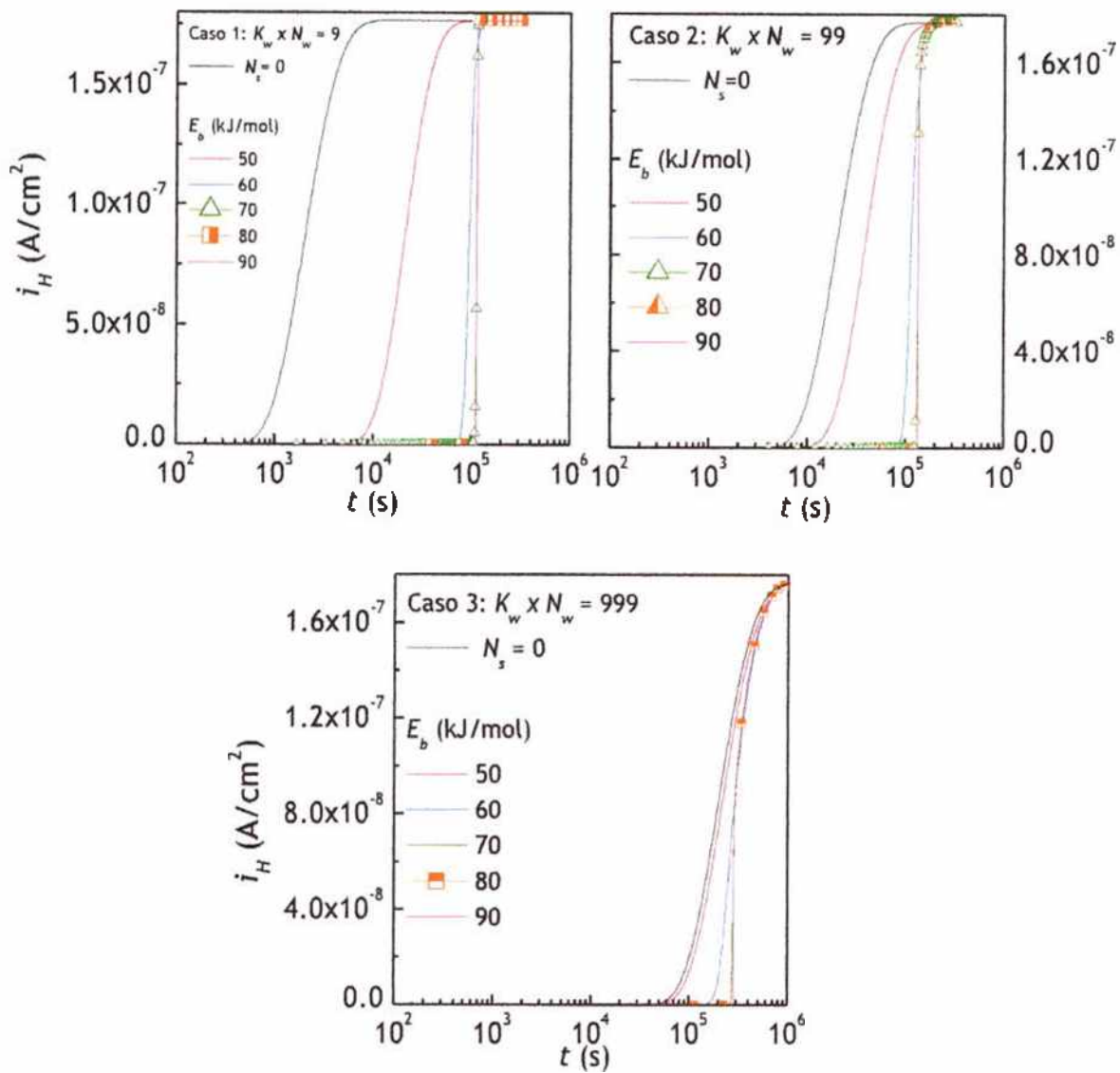


Figura 2.7. Dependencia de $E'_{b, crit}$ con el coeficiente de difusión D_{L+w} . Transitorios crecientes de permeación. A excepción de la curva con $N_s = 0$, las curvas corresponden a una densidad de trampas fija $N_s = 10^{-6}$ mol/cm³. En todas: $T = 50$ °C, $p_{H_2} = 1$ bar, $L = 4$ mm, $\phi_0 = 2,57 \times 10^{-7}$ mol H cm⁻¹ s⁻¹ bar^{-1/2} y $E\phi = 34,3$ kJ/mol.

De la figura 2.8, se observó que la forma en que convergen las curvas correspondientes a los distintos valores de E_b en el ámbito de las trampas fuertes (50-90 kJ/mol) depende de la mayor o menor presencia de trampas débiles. Considerando en primer lugar el caso 1 de la figura 2.8, $K_w \times N_w = 9$, se observa que para energías de unión a partir de los 50 kJ/mol el transitorio con trampas fuertes está desplazado hacia la derecha y tiene aproximadamente la misma forma que el transitorio con $N_s = 0$. A partir de $E_{b,s}$ 60 kJ/mol ocurre lo analizado en la sección 2.5.1, figura 2.5. Esto es, para valores crecientes de $E_{b,s}$ la etapa inicial del transitorio presenta una caída cada vez más rápida del flujo de hidrógeno. Esto se atribuye al hecho de que al aumentar la $E_{b,s}$ el hidrógeno que se encuentra en los INR se agota rápidamente. En efecto, con los mayores valores de $E_{b,s}$ es cada vez más difícil que las trampas fuertes aporten el hidrógeno para volver a llenar los sitios INR desocupados. Entonces, el transitorio decrece rápidamente al inicio. En las siguientes etapas del transitorio el hidrógeno proveniente de las trampas fuertes tardará más tiempo en liberarse como consecuencia de la disminución de la constante de equilibrio. Esta es la explicación de la “cola” que se observa en la etapa final del transitorio. Es decir, un flujo residual de hidrógeno que tiene las siguientes características: a) es menor cuanto mayor es el valor de $E_{b,s}$; y b) se extiende más en el tiempo, cuanto mayor es el valor de $E_{b,s}$. Por otro lado, en el caso 2 y más aún en el caso 3, las curvas correspondientes a los diferentes valores de $E_{b,s}$ se encuentran más juntas (se asemejan más a la del espécimen sin trampas $N_s = 0$) y más retrasadas. Por lo tanto, la mayor presencia de trampas débiles genera un apantallamiento sobre las trampas fuertes, tal cual como se vió para los transitorios crecientes.

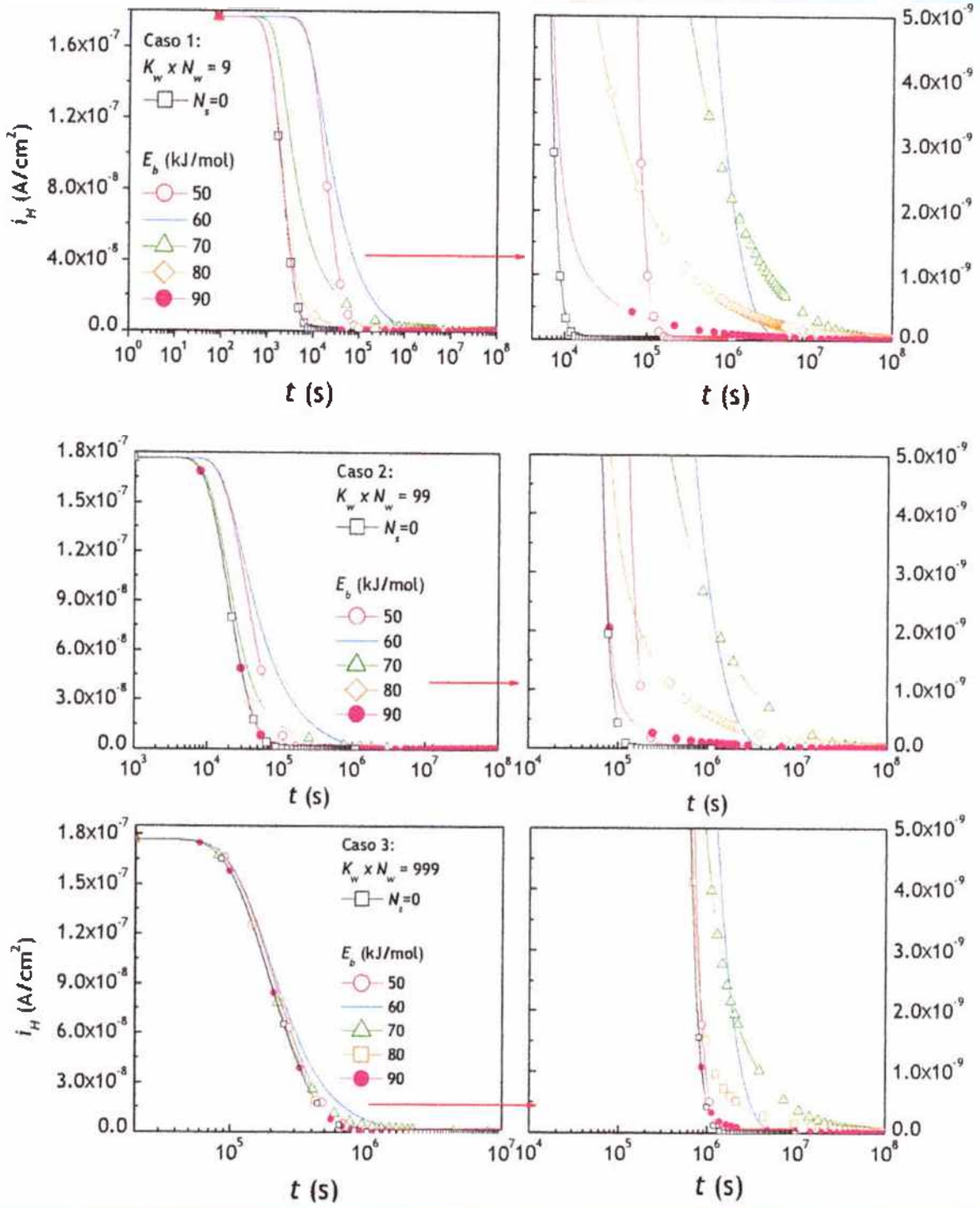


Figura 2.8. Dependencia de $E'_{b, crit}$ con el coeficiente de difusión D_{L+W} . Transitorios decrecientes de permeación. A excepción de la curva con $N_t = 0$, las curvas corresponden a una densidad de trampas fija $N_t = 10^{-6}$ mol/cm³. En todas: $T = 50$ °C, $p_{H_2} = 1$ bar, $L = 4$ mm, $\phi_0 = 2,57 \times 10^{-7}$ mol H cm⁻¹ s⁻¹ bar^{-1/2} y $E\phi = 34,3$ kJ/mol.

2.6. Validación del método por comparación con las predicciones de McNabb y Foster

En el trabajo citado anteriormente [40], McNabb y Foster realizan una predicción del tiempo de retraso "time lag" (t_l) para el caso más general de atrapamiento de hidrógeno en trampas saturables. Esta predicción es rigurosa ya que está basada en métodos analíticos, y es válida para trampas tanto fuertes como débiles. De hecho, la ecuación describe la transición de una trampa débil a fuerte a medida que aumenta la actividad de hidrógeno. Para la difusión a través de una placa plana, la ecuación deducida por dichos autores es la siguiente:

$$t_l = \frac{L^2}{D_l} \left(\frac{1}{6} + \frac{\alpha}{2\beta} + \frac{\alpha}{\beta^2} - \frac{\alpha}{\beta^3} (1 + \beta) \ln(1 + \beta) \right) \quad (2.81)$$

Donde $\alpha = N \frac{k_T}{p} = NK$, $\beta = C_0 \frac{k_T}{p} = C_0 K$, k_T : constante cinética de atrapamiento, p : constante cinética de liberación, N : densidad de trampas, K : constante de equilibrio para la reacción de atrapamiento y C_0 es la concentración de hidrógeno a la entrada de la membrana de permeación. Cabe indicar que β es proporcional a la actividad de hidrógeno (a_H). A continuación se describe el método usado para fijar el parámetro β y realizar el cálculo del "time lag" a partir de un transitorio de permeación simulado. Para ello se consideró, en todos los casos que $(1 + \alpha) = 100$.

De las ecuaciones 2.29, 2.48 y 2.73, se obtiene que:

$$C_0 = \frac{\phi}{D} \times a_H \quad (2.82)$$

Donde, $\phi/D = S$, es la constante de Sievert. Consecuentemente, igualando C_0 en las ecuaciones 2.82 y $\beta = C_0 K$, se obtiene la relación mencionada:

$$\beta = \frac{\phi}{D} \times a_H \times K \quad (2.83)$$

La ecuación 2.81 presenta dos casos límites que son utilizados frecuentemente para el análisis del atrapamiento de hidrógeno en hierro y aceros [48]. El primer caso es el de baja actividad de hidrógeno que es equivalente a decir $\beta \ll 1$; donde la ecuación 2.81 se reduce a:

$$t_l = \frac{L^2}{6D_L}(1 + \alpha) = \frac{L^2}{6D_L}(1 + KN) \quad (2.84)$$

Definiendo un "time lag" adimensional (τ), $\tau = (D_L \times t_l) / L^2$ se obtiene que $\tau = 1/6 \times 100 = 16,667$. En este caso, el dominio de las trampas corresponde a las del tipo débil, que es el resultado esperado para cuando la ecuación de McNabb y Foster se hace función solamente de α .

El segundo caso es el de alta actividad de hidrógeno ($\beta \gg 1$), que lleva a una nueva simplificación de la ecuación de McNabb y Foster:

$$t_l = \frac{L^2}{D_L} \left(\frac{1}{6} + \frac{\alpha}{2\beta} \right) = \frac{L^2}{6D_L} \left(1 + \frac{3N}{C_0} \right) \quad (2.85)$$

En esta última ecuación se ve que a muy alta actividad de hidrógeno ($\beta \rightarrow \infty$), $t_l = L^2 / 6D_L$. Además, el valor límite de τ es 1/6, si $C_0 \gg N$. De esta manera, las trampas son tan escasas en comparación con la cantidad de hidrógeno disponible, que se llenan en forma casi instantánea y por ende la difusión se asemeja a la de una red libre de defectos.

El método de numérico desarrollado en la sección 2.2 se usó para calcular los transitorios de difusión correspondientes a una membrana de hierro de 1 mm de espesor a una temperatura de 300 K, en la cual existen trampas con una energía de unión $E_b = 30$ kJ/mol. La constante de equilibrio $K = 167263$ se calculó a partir de la ecuación 2.59 y considerando la suposición de que $E_b \approx -\Delta G^0 \approx -\Delta H^0$, como se indicó en la sección 2.5.

A partir del valor de K , se calculó la densidad de trampas $N = 5,9188 \times 10^{-4}$ mol/cm³ tal que $1 + KN = 100$, así que $\alpha = 99$. El parámetro que se varió en el cálculo de los transitorios de permeación fue β , en el rango de $1 \times 10^{-4} \leq \beta \leq 1 \times 10^6$, valores que corresponden a una variación de la actividad de hidrógeno desde $a_H = 0,2115$ hasta $a_H = 2,115 \times 10^9$.

Los valores del tiempo de retraso (t_l) se obtuvieron a partir de los transitorios de permeación calculados, crecientes o decrecientes. Para ello se consideró la definición del "time lag" (t_l) indicada en la sección 1.4.1.1.1.

En la figura 2.9 se muestran los valores del tiempo "time lag" adimensional (τ) calculados a partir de la ecuación de McNabb y Foster. En ella se indican los dominios de validez de las aproximaciones para $\beta \ll 1$ y $\beta \gg 1$. Se observó que para valores de $\beta \leq 0,001$ correspondiente a un valor constante de $\tau = 16,66$ y para valores de $\beta \geq 1000$

correspondiente a valores de $\tau \leq 0,2162$ se cumplen las ecuaciones 2.84 y 2.85 respectivamente. Además se han representado como puntos los valores de tiempo de retraso adimensional obtenidos de los transitorios crecientes y decrecientes, calculados con el programa de ajuste.

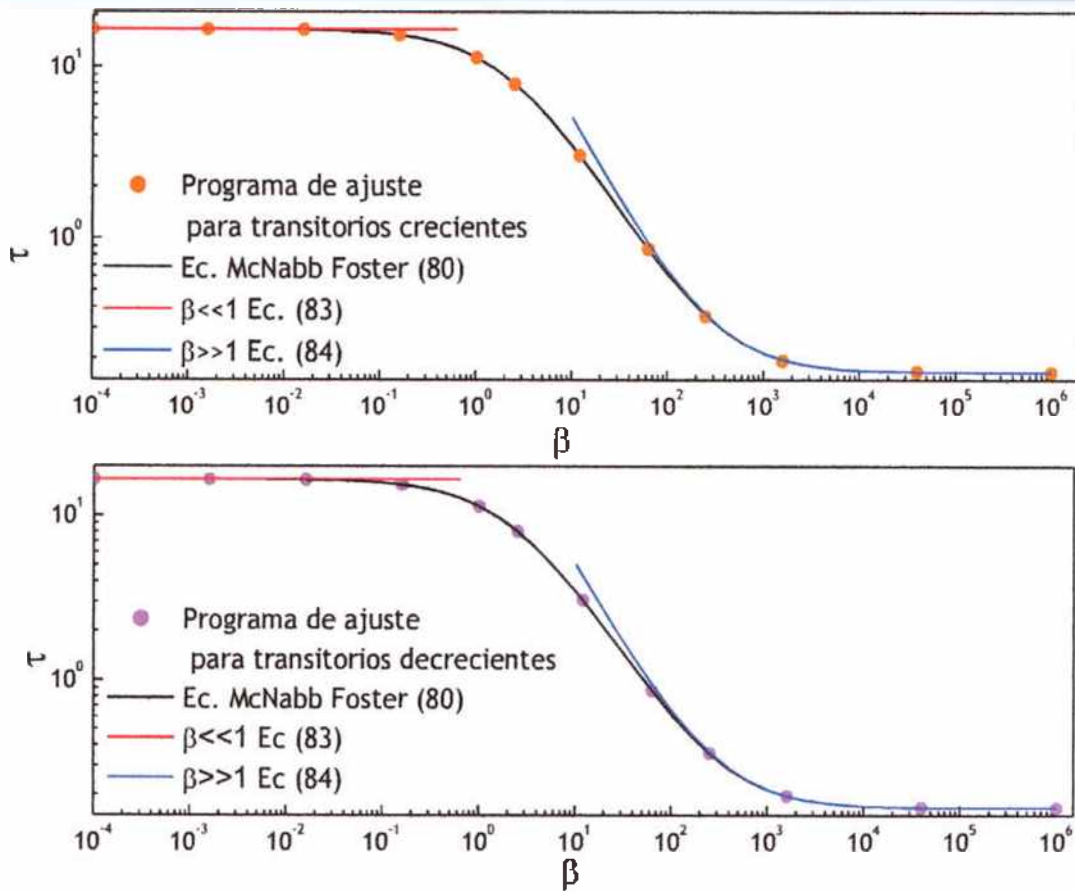


Figura 2.9. Tiempo adimensional ($\tau = D_L t_i / (L^2)$) en función de β .

Los transitorios decrecientes se han calculado bajo las mismas condiciones que los transitorios crecientes y se ha obtenido nuevamente el t_i . Se obtiene el mismo valor de t_i en ambos casos. Si bien McNabb y Foster no presentan el resultado t_i del transitorio decreciente, pudo comprobarse que el t_i correspondiente a éste en el dominio de $\beta \ll 1$ y $\beta \gg 1$ está regido por las mismas ecuaciones 2.84 y 2.85, por lo tanto, también la ecuación 2.81 es válida para el transitorio de crecimiento como para el de decaimiento.

Sólo pequeñas diferencias a partir de las milésimas o diezmilésimas se observaron en los valores τ calculados para los transitorios crecientes y decrecientes. Los valores exactos se indican en la tabla 2.3. El notable grado de coincidencia observado entre el tiempo de retraso obtenido mediante el cálculo numérico y el predicho por la ecuación 2.81 es un argumento de peso en favor de la validez del método de cálculo numérico de los transitorios de permeación desarrollado en la sección 2.2.

Tabla 2.3. Valores calculados de los tiempos de retraso (t_i) y adimensional (τ), para los transitorios crecientes y decrecientes obtenidos a partir de la simulación con el programa de ajustes.

β	TRANSITORIOS			
	CRECIENTE		DECRECIENTE	
	t_i (s)	τ	t_i (s)	τ
$1,00 \times 10^{-04}$	1718,94	16,67	1718,94	16,67
$1,58 \times 10^{-03}$	1717,73	16,66	1717,68	16,66
$1,59 \times 10^{-02}$	1705,77	16,54	1705,67	16,54
$1,58 \times 10^{-01}$	1595,78	15,48	1595,77	15,48
$2,51 \times 10^{-00}$	826,05	8,01	825,98	8,01
$1,00 \times 10^{-00}$	1178,27	11,43	1178,28	11,43
$1,20 \times 10^{-01}$	316,70	3,07	316,70	3,07
$6,31 \times 10^{-01}$	90,01	0,87	90,00	0,87
$2,50 \times 10^{-02}$	36,60	0,36	36,95	0,36
$1,58 \times 10^{-03}$	20,09	0,19	20,40	0,20
$3,98 \times 10^{-04}$	17,40	0,17	17,33	0,17
$1,00 \times 10^{-06}$	17,20	0,17	17,20	0,17

Capítulo N° 3

Procedimiento Experimental

En este capítulo se detallan las características generales del material estudiado y se describe el procedimiento experimental llevado a cabo. Se utilizaron técnicas de caracterización de materiales y de interacción por difusión de hidrógeno en el acero API 5L X60.

3.1. Material

Acero API 5L X60

El material que se estudió es un acero API 5L X60, cuyas especificaciones de composición química y propiedades mecánicas, entre otras características son indicadas en la norma API 5L (American Petroleum Institute). Este acero proviene de un tramo de un caño sin costura que se emplea en las tuberías de conducción de petróleo. Las dimensiones del caño son: 22 cm de diámetro externo y 1,27 cm de espesor de pared. Además, en su proceso de fabricación fue templado y revenido, siendo la temperatura media alcanzada en el horno de 653 °C para el revenido.

Deformación plástica del material por laminación en frío

El material en la condición de entrega (CE), fue deformado plásticamente en diferentes porcentajes de reducción de espesor, por medio de laminación en frío (LF). A partir del caño sin costura se maquinaron paralelepípedos y discos, que fueron las piezas posteriormente laminadas. En la figura 3.1 se muestra cómo la sección longitudinal del caño coincide con las caras planas paralelas de las piezas extraídas y que son a su vez las superficies de contacto con los rodillos de la laminadora.

Los discos laminados fueron cilindrados hasta un diámetro de 35 mm. Y los paralelepípedos laminados fueron maquinados para obtener dos discos de 35 mm de diámetro por pieza. En la tabla 3.1, se indican los porcentajes de reducción de espesor que se obtuvieron a partir de las piezas laminadas y la denominación de las muestras finales en forma de disco así obtenidas, % ϵ_p es el porcentaje de deformación plástica por reducción de espesor, e_i y e_f son los espesores inicial y final respectivamente de la pieza laminada.

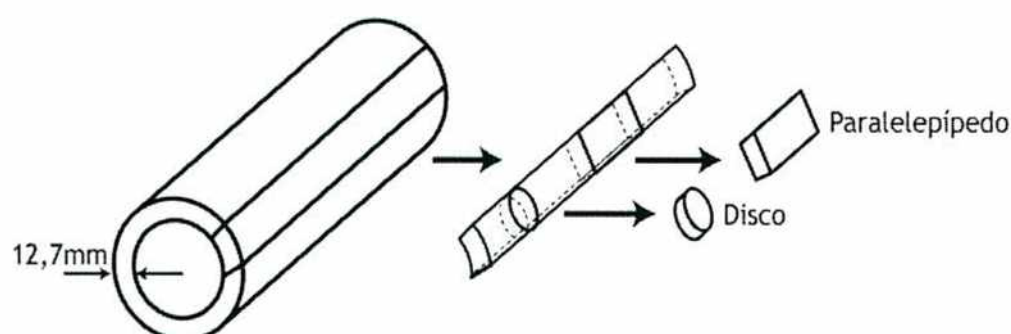


Figura 3.1. Cortes realizados al tramo del caño, para obtener las piezas laminadas.

Tabla 3.1. Muestras del material deformado plásticamente por laminación en frío.

PIEZA	$\% \varepsilon_p = \ln(e_i / e_f) \times 100$	Nº DE MUESTRA LAMINADA EN FRÍO (LF)
PARALELEPÍPEDO	2,14	4 y 5
	5,67	6 y 7
	11,37	8 y 9
	23,48	10 y 11
DISCO	41,45	12
	43,87	13
	45,75	14
	66,24	15
	69,46	16
	69,98	17
	75,50	18

3.2. Caracterización del material estudiado

Para la caracterización del material en la condición CE, se determinó la microestructura, la presencia de inclusiones no metálicas, las fases presentes por análisis cualitativo de difracción de rayos X (DRX) y densidad de dislocaciones, la composición química y las propiedades mecánicas de tensión de fluencia ($\sigma_{0,2}$), resistencia a la tensión (σ_m) y microdureza.

Para algunas muestras del material en la condición LF, se les realizó análisis cualitativo de fases presentes y de densidad de dislocaciones por DRX. Y en todas las muestras se determinó la microdureza.

3.2.1. Composición química

La composición química indicada en la tabla 3.2, fue determinada por medio de análisis químico por Espectroscopía de Emisión Óptica, este análisis lo realizó la empresa LABTESA S.A.

Tabla 3.2. Composición química del acero API 5L X60 (% en peso).

C	Mn	Si	Cr	Mo	V	Cu	Ni	Al	P	S	Ti	Nb
0,14	1,04	0,25	0,07	0,08	0,03	0,03	0,05	0,026	0,014	0,011	0,015	0,001

A este material se le adiciona calcio (Ca) en el proceso de fundición, con el fin de formar inclusiones de Ca globulares y que no se deformen en el proceso de trabajado mecánico.

3.2.2. Microestructura e inclusiones no metálicas

Para determinar la microestructura del acero se prepararon varias muestras siguiendo la técnica metalográfica convencional. La superficie de las muestras a ser analizada fue desbastada en papel de carburo de silicio hasta número de malla 600 y se pulió en paño con pasta de diamante de 6 μm y 1 μm . Luego de ser lavada con agua y secada, se sumergió en Nital al 2% (2 ml de Ácido Nítrico en 98 ml de Alcohol Etilico) para revelar la microestructura. Para la observación de la microestructura y la toma de las micrografías se empleó un microscopio óptico Olympus BX60M y un microscopio electrónico de barrido FEI Quanta 200, en los laboratorios de metalografía del Centro Atómico Constituyentes.

Para la caracterización de las inclusiones no metálicas, las muestras fueron desbastadas en papel de carburo de silicio hasta malla número 1500 y pulidas en paño con pasta de diamante de 1 μm , en todo este proceso se utilizó alcohol como lubricante y no se lavaron las muestras con agua. La observación de las superficies pulidas se hizo en un microscopio óptico a una magnificación de 100X según lo recomendado en la norma ASTM E 45-97. También se observaron en un microscopio electrónico de barrido y se realizó microanálisis dispersivo en energía (EDS) en ciertas cavidades observadas y en las cuales podían haber quedado restos de alguna inclusión, de esta manera se pudieron determinar elementos químicos típicos de las inclusiones. Las micrografías obtenidas y el microanálisis EDS se hicieron en los mismos microscopios empleados para la toma de la microestructura.

Tanto para la microestructura como para la caracterización de las inclusiones, las superficies observadas coinciden con la sección longitudinal del tramo del caño sin costura.

3.2.3. Propiedades mecánicas

Ensayo de tracción

La tensión de fluencia ($\sigma_{0,2}$) y la resistencia a la tensión (σ_m) se determinaron llevando a cabo un ensayo de tracción siguiendo la norma ASTM E8/E8M, en una máquina universal de ensayos con una capacidad de 60 toneladas. El fondo de escala fue de 30 toneladas y la velocidad de avance del cabezal fue de 1 mm min^{-1} . Se fabricaron dos probetas teniendo en cuenta las dimensiones y recomendaciones de las normas API 5L y ASTM E8/E8M. En la figura 3.2 se muestra un esquema de la parte del caño de la cual se maquinaron las probetas y en la figura 3.3 se muestra un esquema y una fotografía de las probetas fabricadas por la empresa Herramar SRL.

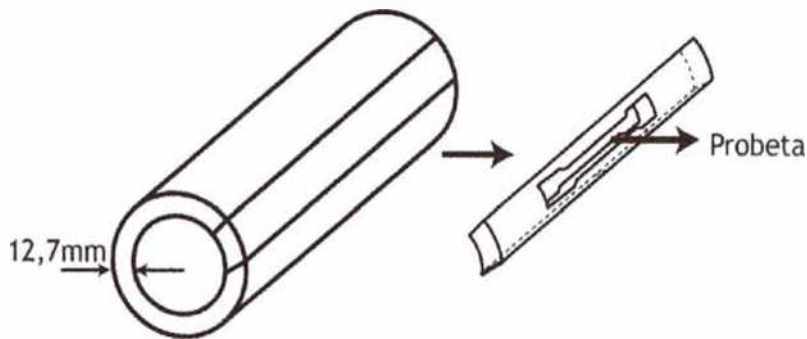


Figura 3.2. Esquema de la parte del caño de donde se obtuvieron las probetas.

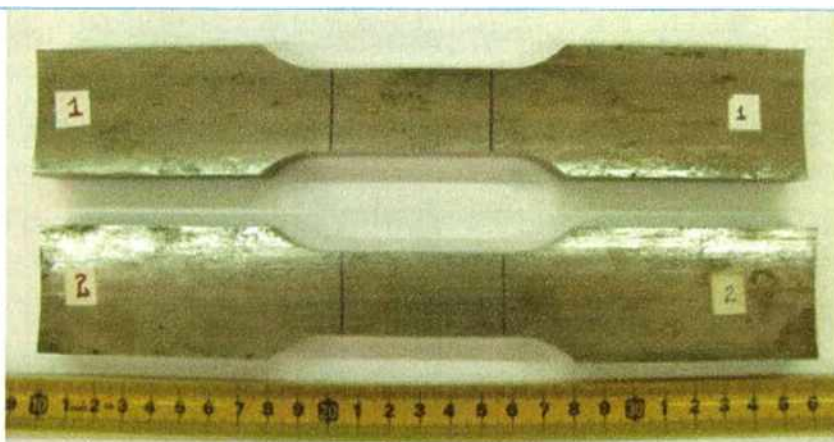


Figura 3.3. Fotos, probetas para ensayos de tensión.

Microdureza

La microdureza se determinó para tres muestras del material en la condición CE y para cada una de las muestras en la condición LF. Se empleó un microdurómetro Leitz Durimet

con punta de diamante. Las muestras fueron desbastadas en papel de carburo de silicio hasta número de malla 600 y luego fueron pulidas en paño con pasta de diamante de 6 μm y 1 μm . La carga empleada fue de 0,98 N, durante 18 s. Se realizaron cinco impresiones a cada muestra.

3.2.4. Difracción de rayos X (DRX)

Los difractogramas obtenidos permitieron identificar las fases presentes en el material, analizar cualitativamente el efecto de la deformación plástica y determinar la densidad de dislocaciones en la condición CE y LF. Las muestras que se analizaron con el método convencional de difracción fueron: una en la condición CE y cinco en la condición LF. Los porcentajes de reducción de espesor de las muestras en la condición LF fueron: 2,14%, 5,67%, 11,37%, 23,48% y 75,50%. Las superficies de las muestras fueron pulidas en papel de carburo de silicio hasta número de malla 1500, luego en paño con pasta de diamante de 6 μm y 1 μm . Finalmente se les hizo un electropulido empleando una solución de 10% HClO_4 y 90% de butil cellosolve que se mantuvo a menos de 5°C y con agitación constante. Se controló el tiempo de pulido y la pérdida de peso, con el fin de asegurar que la capa deformada sobre la superficie de la muestra fuera eliminada y no interviniera en el ensayo de difracción.

Los ensayos se realizaron en un difractómetro Panalytical MPD equipado con una fuente de cobre, radiación $K\alpha$, monocromador de grafito, lentes de rayos X, rendijas Soller a la salida del rayo y un detector de centelleo de Xenón. Se realizó un barrido de $40^\circ \leq 2\theta \leq 145^\circ$ con un paso de $0,02^\circ$. El arreglo geométrico corresponde al de Bragg-Brentano, con una muy baja divergencia en el rayo, lo cual se aproxima a una geometría de rayos paralelos. La divergencia media del rayo ha sido calculada de aproximadamente $0,3^\circ$.

3.2.4.1. Determinación de la densidad de dislocaciones

Para determinar la densidad de dislocaciones (ρ) en el material de estudio, tanto en la condición CE como LF, se analizó el ensanchamiento de los picos en los difractogramas de rayos X. Es conocido que el ensanchamiento de los picos tiene un componente físico y otro instrumental. El ensanchamiento debido al componente instrumental depende de las características geométricas del equipo, ángulo de difracción, entre otras características y se determina empleando un patrón certificado. En este trabajo se empleó un patrón de silicio, el cual se analizó bajo las mismas condiciones previamente mencionadas para la obtención de los difractogramas de las muestras del acero API 5L X60.

El ensanchamiento debido al componente físico se relaciona con las características de la muestra, como son el tamaño de dominio (d), que también se conoce como el tamaño aparente de partícula y la microdeformación de la red (ε). En el trabajo de Williamson-Hall [85] se indica un método para calcular el ancho físico considerando estas dos características. La ecuación 3.1 es la expresión que se propone para tal fin.

$$\frac{\text{Ancho}_{\text{físico}}^{hkl} \times \cos\theta}{\lambda} = \frac{1}{d} + \frac{2 \varepsilon \sin\theta}{\lambda} \quad (3.1)$$

Donde: $\text{Ancho}_{\text{físico}}^{hkl}$ es el ancho físico del pico hkl a la mitad de altura, eliminando el ancho instrumental, θ es el ángulo de difracción, λ es la longitud de onda de la radiación incidente, d es el tamaño de cristalita y ε es la microdeformación. A partir del gráfico $(\text{Ancho}_{\text{físico}}^{hkl} \times \cos\theta) / \lambda$ vs. $2 \sin\theta / \lambda$, conocido como el Williamson-Hall (W-H) [85], se determina d con la relación inversa a la ordenada al origen y ε con la pendiente. Sin embargo, este método W-H supone que la microdeformación es uniforme, es decir no tiene en cuenta que en realidad la microdeformación ocurre según direcciones y planos preferenciales. Así que, es conveniente emplear la propuesta de Ungár [86]-[89], en la cual se corrige el modelo de W-H, al considerar explícitamente la anisotropía del material. Para el caso de un material con dislocaciones, incluye un factor de contraste (C_{hkl}). El método de Williamson-Hall *modificado* según Ungár se expresa con la siguiente ecuación:

$$\Delta K = \frac{\gamma}{d} + \left(\frac{\pi M^2 b^2}{2} \right)^{1/2} \rho^{1/2} K (C_{hkl})^{1/2} \quad (3.2)$$

Donde, $K = \frac{2 \sin\theta}{\lambda}$, $\Delta K = \frac{\text{Ancho}_{\text{físico}}^{hkl} \times \cos\theta}{\lambda}$, λ , d y θ están definidos previamente, γ es una constante que puede ser igual a 0,9 si el $\text{Ancho}_{\text{físico}}^{hkl}$ se calcula a partir del ancho a mitad de la altura del pico de difracción (FWHM) o puede tener un valor de 1 si el $\text{Ancho}_{\text{físico}}^{hkl}$ se obtiene a partir del ancho integral, ρ es la densidad de dislocaciones, b es el módulo del vector de Burgers, M es un parámetro que depende del radio de corte efectivo de la dislocación y C_{hkl} es el factor de contraste promedio afectado por un peso estadístico para cada reflexión hkl . El factor C_{hkl} dependerá del vector de reflexión particular hkl , del vector de Burgers, de las constantes elásticas del cristal, del tipo de dislocación y del sistema cristalino.

En este trabajo, se definió M según lo indicado por Renzetti y col. (2012) [90]. Allí se indica que M depende del tipo de arreglo de las dislocaciones. Si las dislocaciones se encuentran apiladas en columnas M es menor que 1 y el campo de la deformación está confinado dentro de un radio de corte de la dislocación mucho menor que la distancia entre dislocaciones. Si las dislocaciones están aleatoriamente distribuidas M es mayor que 1, el campo de la deformación es de largo alcance y el radio de corte de la dislocación es mayor a la distancia entre dislocaciones. En este trabajo se consideró $M = 1$, ya que es el límite entre los dos casos y porque se desconoce el tipo de arreglo de las dislocaciones en el material. El vector de Burgers se consideró como $b = 0,25 \text{ nm}$ y las dislocaciones son de los dos tipos, hélice y borde. El $Ancho_{físico}^{hkl}$ se calculó como el ancho integral y por lo tanto γ fue considerado igual a 1. El contraste C_{hkl} , se calculó según la ecuación $C_{hkl} = C_{h00}(1 - qH^2)$ donde $H^2 = (h^2k^2 + h^2l^2 + k^2l^2)/(h^2 + k^2 + l^2)$, q y C_{h00} se calculan según la metodología indicada en el trabajo de Ungár y col. (1999) [87][91]

3.3. Permeación de hidrógeno

3.3.1. Obtención y preparación de las membranas de permeación

Los ensayos de permeación de hidrógeno se realizaron para tres muestras del material en la condición CE y quince muestras del material en la condición LF con diferentes porcentajes de reducción de espesor. Las membranas de permeación para el material en la condición CE se obtuvieron a partir del caño sin costura, del cual fueron maquinados discos de 35 mm de diámetro, cuyas caras planas y paralelas coinciden con la sección longitudinal del caño. Las membranas de permeación para el material LF fueron los discos de 35 mm de diámetro obtenidos según lo explicado anteriormente, en la sección 3.1.

a). Pulido superficial

Las superficies paralelas de los cilindros tanto del material en la condición CE como LF, fueron pulidas con papel de carburo de silicio hasta malla número 600 y luego se les hizo un electropulido con el fin de eliminar el espesor de superficie deformada generada en el pulido mecánico y que corresponde aproximadamente a 10 μm .

En el electropulido se utilizó una solución de 10% HClO_4 y 90% de butil cellosolve que se mantuvo a menos de 5°C y con agitación constante. La diferencia de potencial aplicado fue de 36 V. Este potencial está dado entre el electrodo de trabajo que era el disco y el contraelectrodo que era un recipiente de acero, que a su vez contiene la solución y el disco. La disminución de espesor se controló por pérdida de peso.

b). Electrodeposición de paladio

Luego de eliminar la superficie deformada de los discos, se les depositó electroquímicamente una capa de paladio (Pd) de aproximadamente 10 nm de espesor. Este procedimiento tiene como objetivo facilitar el ingreso por difusión del hidrógeno a la membrana para lograr que se alcance un equilibrio rápido entre las primeras capas atómicas del acero adyacente a la superficie de entrada y la fase gaseosa de hidrógeno, también permite la detección cuantitativa del hidrógeno en la superficie de salida porque se evita la oxidación superficial del acero al potencial de detección del hidrógeno [42]. De esta manera se disminuyen los efectos de superficie y se obtiene mayor precisión en la medición de los tiempos de difusión, debido a que el tiempo que le toma al hidrógeno difundir a través de esa delgada capa de Pd es despreciable [92],[70].

Para llevar a cabo la deposición del paladio, se siguió la técnica informada por Bruzzoni [42]. Se empleó una celda electroquímica, con un electrodo de referencia de Pd/PdH, un contraelectrodo de platino (Pt) y el electrodo de trabajo que fue el disco del material estudiado. La solución eran 200 ml de NaOH 0,1M que se comienza a desgasar con nitrógeno a un caudal de $30 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, antes de introducir el disco en la celda. Previo al ensayo, el disco es decapado en una solución de HCL 1:1 por aproximadamente 30 segundos y luego se enjuaga con agua destilada. Una vez en la celda, el disco se polariza catódicamente al aplicar una corriente constante de $-0,1 \text{ mA cm}^{-2}$. El potencial es variable, pero luego se estabiliza en un valor aproximado de $-0,975 \text{ V}$ vs. Electrodo Normal de Hidrógeno (ENH) ($-0,235 \text{ V}$ vs. Pd/PdH, con aproximadamente $-0,98 \text{ V}$ del electrodo de Pd/PdH vs. Electrodo de Calomel Saturado), que es el potencial al cual ocurre la evolución del H_2 en el acero. Una vez se finaliza este tratamiento que tarda aproximadamente 5 minutos, se adicionan 7 ml de solución acuosa de $[\text{Pd}(\text{NO}_2)_4]\text{Na}_2$ que contiene $0,004 \text{ g ml}^{-1}$ de Pd y se incrementa el caudal de nitrógeno a $70 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ durante 30 segundos. En este momento se inicia la electrodeposición. Transcurrido este tiempo, se vuelve a disminuir el caudal a $30 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ y se deja en estas condiciones hasta el final del ensayo. El tiempo total de la electrodeposición es de aproximadamente 40 minutos. La figura 3.4, corresponde a una curva que se obtuvo al realizar la electrodeposición de paladio en la muestra 18 (ver condiciones en tabla 3.3). En ella se señalan las etapas del proceso. Las curvas obtenidas para las otras muestras fueron similares a ésta.

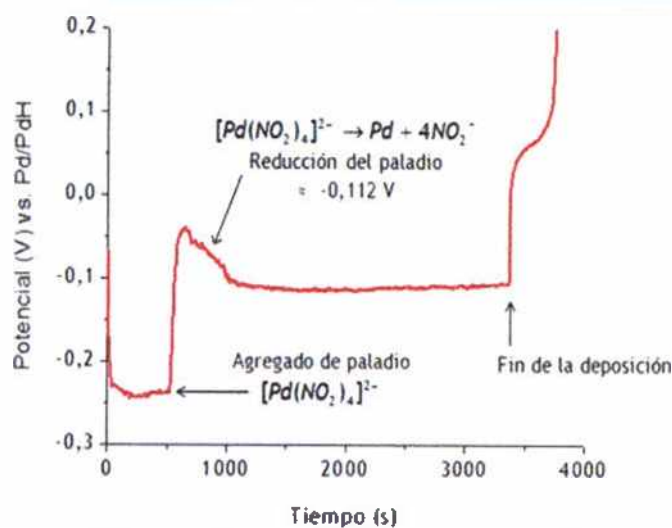


Figura 3.4. Curva típica de la deposición de paladio sobre una membrana de acero.

c). Desgasado en estufa

Finalmente, los discos fueron desgasados en una estufa, a 110°C por 16 horas, con el fin de liberar el hidrógeno residual que podría estar contenido en ellos.

Los espesores finales de los discos a utilizar como membranas de permeación se indican en la tabla 3.3.

Tabla 3.3. Membranas de permeación. Espesores y porcentajes de reducción de espesor.

Nº DE MUESTRA	ESTADO CE: Condición de Entrega LF: Laminada en frío	$\% \epsilon_p = Ln(e_i / e_f) \times 100$	Espesor final, para ensayos de permeación(cm)
1	CE	0	0,237
2	CE	0	0,157
3	CE	0	0,0576
4	LF	2,14	0,362
5	LF	2,14	0,339
6	LF	5,67	0,294
7	LF	5,67	0,298
8	LF	11,37	0,119
9	LF	11,37	0,120
10	LF	23,48	0,127
11	LF	23,48	0,119
12	LF	41,45	0,026
13	LF	43,87	0,032
14	LF	45,75	0,049
15	LF	66,24	0,025
16	LF	69,46	0,015
17	LF	69,98	0,058
18	LF	75,50	0,046

3.3.2. Técnica de permeación de hidrógeno

Los ensayos de permeación de hidrógeno con detección electroquímica se hicieron siguiendo la técnica desarrollada por Devanathan y Stachurski [43], en una celda de permeación que tiene un arreglo similar al que es indicado en la referencia [41]. En la figura 3.5 se muestra la celda de permeación empleada.

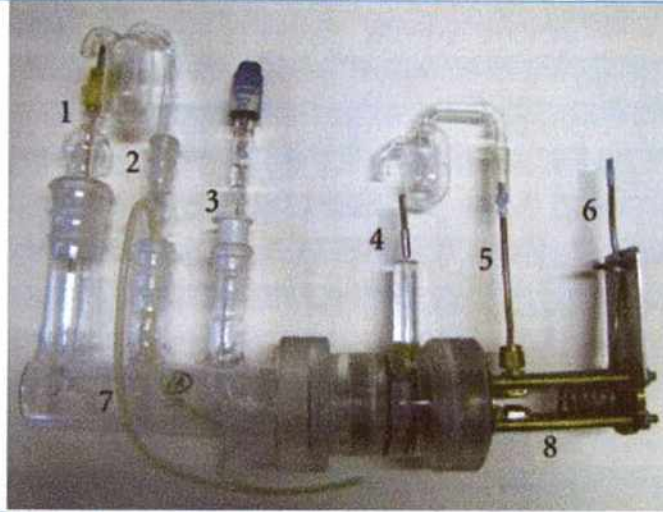


Figura 3.5. Celda de permeación. 1) Contraelectrodo de Platino, 2) Entrada y salida de nitrógeno gaseoso, 3) Electrodo de referencia Pd/H, 4) Membrana de estudio que actúa como electrodo de trabajo, 5) Salida de H₂ (g), 6) Entrada de H₂ (g), 7) Celda de detección electroquímica con solución de NaOH 0,1 M, 8) Celda de generación de H₂ (g).

El arreglo consiste de dos compartimentos que son: una celda de entrada o de carga y una celda de salida o de detección. En medio de los compartimentos se ubica la muestra con forma de disco que actúa como la membrana de permeación. Las membranas analizadas en este trabajo tuvieron un área efectiva de exposición de 1,9 cm² en cada una de sus caras. La carga de hidrógeno se realizó en fase gaseosa, empleándose H₂ (g) del 99,999 % de pureza a una presión $p_{H_2} = 1$ bar. La carga en fase gaseosa asegura un potencial químico de hidrógeno confiable y constante a la entrada de la superficie de la membrana [93] y es por ello que se prefirió trabajar con ésta en lugar de carga catódica de hidrógeno. La celda de detección actúa como una celda electroquímica, en ella el electrolito empleado fue una solución acuosa de NaOH 0,1 M que es burbujeada constantemente con nitrógeno durante todo el ensayo, el electrodo de referencia fue uno de Pd/PdH que en esta solución tiene un potencial de -0,970 V vs ENH, el contraelectrodo fue de platino (Pt) y el electrodo de trabajo era la cara de salida de la membrana de permeación, la cual fue polarizada a +200 mV vs ENH, debido a que a este potencial ocurre la siguiente reacción de oxidación del hidrógeno:



Es así como el flujo de hidrógeno emergente de la membrana J_H [$\text{mol}_H \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$] se calcula como el equivalente farádico, de acuerdo a $J_H = i_H \times F$, donde: F es la constante de Faraday e i_H es la densidad de corriente que se mide. A su vez i_H (A cm^{-2}) = $i - i_f$, siendo i_f una densidad de corriente de fondo, causada principalmente por los residuos de productos de corrosión del acero.

Para lograr una temperatura de ensayo específica, la celda de permeación es sumergida en un baño de aceite de silicona termostatzado y agitado constantemente.

Una vez armada la celda de permeación y sumergida en el baño se lleva el conjunto a una temperatura de 70°C durante 16 horas, hasta que la corriente de fondo se estabilice. Este procedimiento se realiza para reducir la corriente de disolución anódica del metal en la superficie de salida. Luego, la temperatura del baño se lleva a 30°C y se continúa con el desgasado de la membrana hasta que la corriente de fondo se vuelve a estabilizar.

A continuación, se inicia la inyección de hidrógeno y se comienza a medir el primer transitorio creciente de permeación. La corriente de hidrógeno que es detectada en la superficie de salida comienza a aumentar a un tiempo determinado por las condiciones del material, hasta que llega a un valor casi constante y que corresponde al estado estacionario.

Posterior a esto, se procede con el desgasado de la membrana que ahora se encuentra cargada de hidrógeno. Para ello se interrumpe la inyección de hidrógeno y se reemplaza por aire, el cual facilita la eliminación del H que se encuentre adsorbido en la superficie de entrada de la membrana. Mediante este procedimiento se establece una concentración de H prácticamente igual a cero en la superficie de entrada de la membrana de permeación. El transitorio decreciente de permeación que se empieza a desarrollar finaliza cuando la corriente de hidrógeno disminuye y se estabiliza en un valor que debe corresponder al de la corriente de fondo al inicio del transitorio creciente, para esta temperatura. Este ciclo que consiste en cargar con hidrógeno y desgasar a la membrana, se repite consecutivamente a 30°C, con el fin de evidenciar alguna diferencia entre el primer y segundo transitorio creciente, que revelaría la posible presencia de sitios de alta energía para el alojamiento del hidrógeno en el material. El ciclo de carga y desgasado también se realizó a 50 y 70 °C.

Las curvas experimentales que se obtienen son de densidad de corriente de hidrógeno i_H (A cm^{-2}) versus tiempo t (s). Cuando la membrana es cargada con hidrógeno las curvas resultantes son “transitorios crecientes de permeación”. Cuando se retira la carga de hidrógeno y se evacua aquél que se encuentre adsorbido en la superficie por medio de una

carga de aire se obtienen los “transitorios decrecientes de permeación”, a los cuales se les llama también “desgasados”. La figura 3.6, es un esquema de las curvas experimentales que se obtienen a partir de esta técnica.

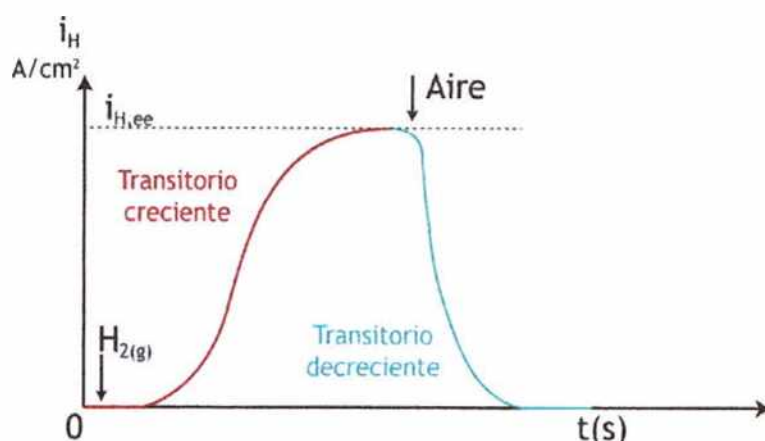


Figura 3.6. Esquemas de los transitorios crecientes y decrecientes de permeación.

A partir de estas curvas, se puede calcular el coeficiente de difusión aparente D_{ap} ($cm^2 s^{-1}$), empleando el método del “time-lag” o del “tiempo tangente” y el coeficiente de permeación ϕ ($mol_H cm^{-1} s^{-1} atm^{-1/2}$), según las ecuaciones 3.4, 3.5 y 3.6 [46].

$$D_{ap,lag} = \frac{L^2}{6t_{lag}} \quad (3.4)$$

$$D_{ap,tang} = \frac{L^2}{2\pi^2 t_{tang}} \quad (3.5)$$

$$\phi = \frac{i_{Hee} \times L}{F \times p_{H_2}^{1/2}} \quad (3.6)$$

Donde: $D_{ap,lag}$ es el coeficiente de difusión aparente calculado por el método del time-lag, $D_{ap,tang}$ es el coeficiente de difusión aparente calculado por el método del tiempo tangente, t_{lag} es el tiempo “time lag” que se calcula según lo indicado en la sección 1.4.1.1.1 del capítulo de Fundamentos Teóricos y t_{tang} es el “tiempo tangente” que se calcula según lo indicado en la sección 1.4.1.1.2 del capítulo de Fundamentos Teóricos, L es el espesor de la membrana de permeación, i_{Hee} es la densidad de corriente de hidrógeno en el estado estacionario, $F = 96484 C mol^{-1}$ es la constante de Faraday y $p_{H_2}^{1/2}$ es la presión parcial de hidrógeno.

3.4. Ensayos de permeación de hidrógeno, aplicando simultáneamente tensiones de tracción

En esta sección se detallan las partes del equipo que fue diseñado y construido, con el fin de realizar ensayos de permeación de hidrógeno, aplicando simultáneamente tensiones de tracción sobre el material estudiado. También se indican los procedimientos de preparación de las probetas y el funcionamiento general del equipo. Todas las medidas en las figuras 3.7 a 3.12 están en milímetros.

3.4.1. Preparación de las probetas

Las probetas que se ensayaron tuvieron la misma preparación superficial que la que se explicó en detalle en la sección 3.3.1, para los discos del material en la condición CE y LF.

a). Maquinado

En la figura 3.7, se muestra el esquema y las medidas de la probeta empleada en este tipo de ensayos. El maquinado de la probeta fue realizado por la empresa Herramar S.A, a partir del caño sin costura, donde el eje longitudinal de la probeta, coincide con el eje longitudinal del caño. Se fabricaron dos probetas, las cuales no recibieron ningún tipo de tratamiento térmico o mecánico para conservar la condición CE.

b). Pulido superficial: pulido mecánico y electropulido

La superficie de la probeta esquematizada en la figura 3.7 que se indica como zona de trabajo, fue pulida mecánicamente por ambos lados, con papel de abrasivo recubierto con carburo de silicio, hasta número de malla 600, siguiendo la técnica metalográfica convencional. Luego, para realizar el electropulido en esta zona se cubrió la probeta con pintura epoxi, dejando expuesta la zona a electropulir y que posteriormente sería la zona de exposición para la entrada y salida del hidrógeno gaseoso en los ensayos de permeación. El electropulido se realizó bajo las mismas condiciones indicadas en la sección 3.3.1. El espesor de la zona de trabajo luego del electropulido fue de 1,4 mm, para ambas probetas denominadas 1TP y 2TP.

c). Electrodeposición de paladio

Finalmente, la superficie electropulida fue decapada en solución HCL (1:1), para luego cubrirla con una capa de paladio (Pd) de aproximadamente 10 nm de espesor, también siguiendo la técnica explicada en detalle en la sección 3.3.1.

d). Desgasado en estufa

La probeta fue desgasada en una estufa a 110°C por 16 horas, para evacuar el posible hidrógeno remanente en ella. En esta condición, la probeta es montada en el equipo.

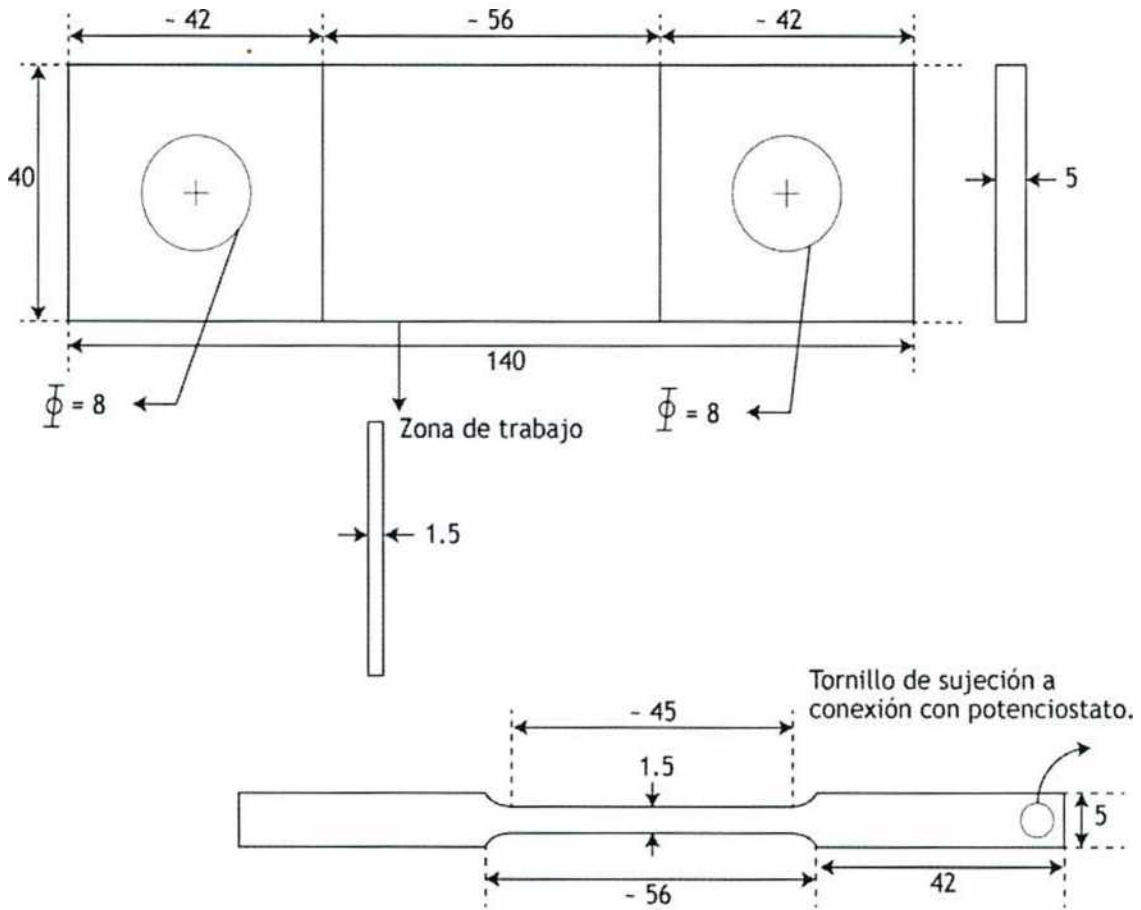


Figura 3.7. Esquema de la probeta.

3.4.2. Equipo de tracción-permeación

a). Partes del equipo

Las figuras que se presentan en esta sección, son los esquemas detallados de cada una de las partes que fueron diseñadas para la construcción del equipo de tracción-permeación. En el equipo se utilizó un anillo CORTEST N° 3082, que no fue construido, éste se consigue comercialmente y es empleado habitualmente para realizar pruebas de resistencia a la fisuración ambiental en materiales metálicos, según norma NACE TM 0177-96.

En las figuras 3.8 y 3.9 se indican los cabezales, el superior y el inferior que sostienen la probeta en sus extremos por medio de dos bulones, los cuales también fueron contruidos junto con las arandelas que a su vez los fijan. El cabezal inferior permanece fijo, mientras que el cabezal superior no y su desplazamiento se logra al ajustar una tuerca que se encuentra acoplada sobre el tornillo que sobresale de él y sobre el anillo CORTEST.

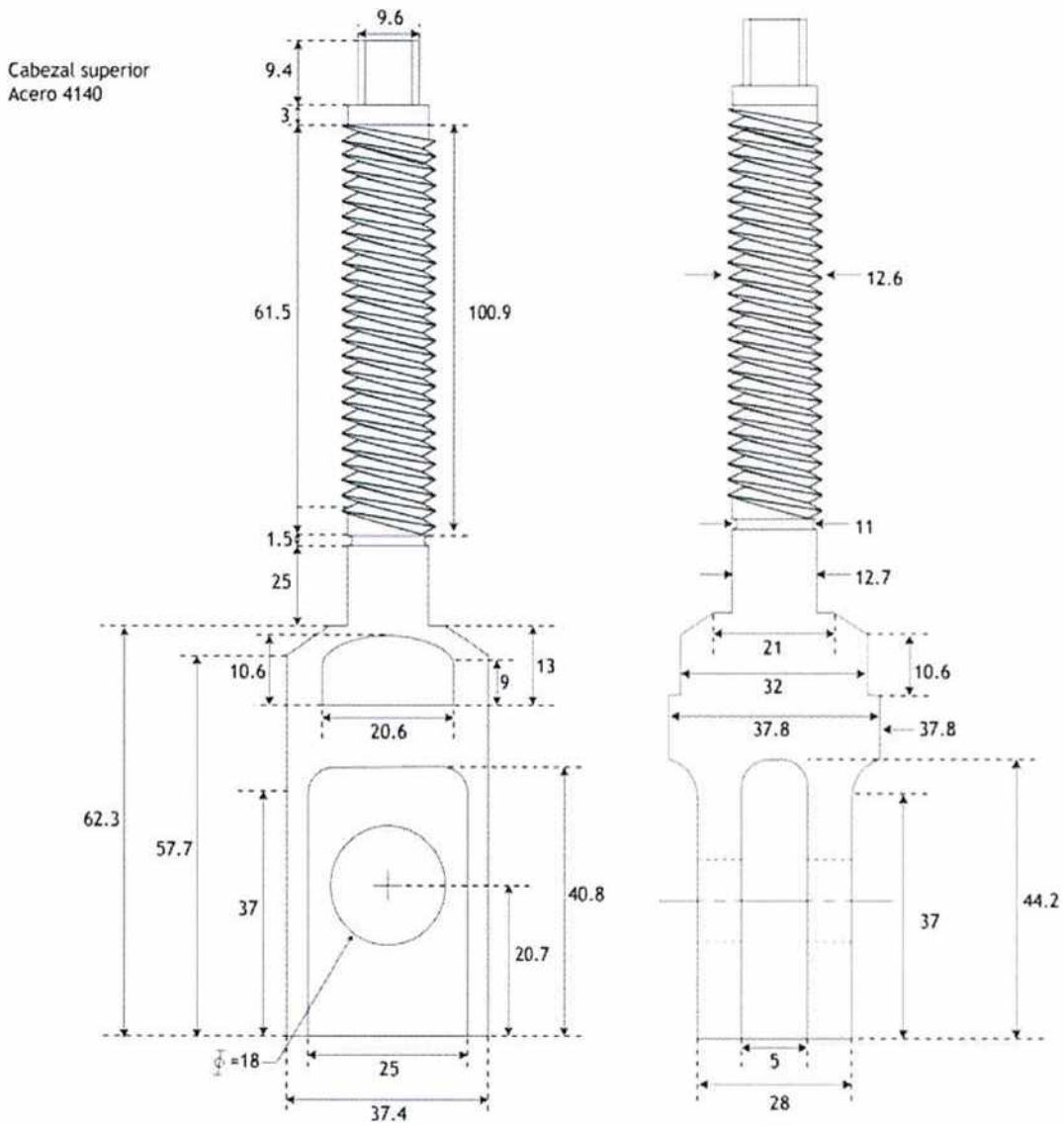


Figura 3.8. Cabezal superior móvil.

En la figura 3.10 (A-B-C-D), se muestra el esquema de la cámara de carga de hidrógeno, sobre la cual se hace circular el hidrógeno gaseoso para obtener los transitorios crecientes de permeación y aire de alta pureza para la obtención de los transitorios decrecientes.

La figura 3.11, muestra el esquema de dos bridas de acero inoxidable que tienen forma de U y que sostienen las cámaras de generación y de detección sobre las superficies de entrada y salida de la probeta, respectivamente.

En la figura 3.12, se muestra una de las dos piezas de teflón que es sostenida por una de las bridas en forma de U.

En la figura 3.13, se muestra el esquema de la otra pieza de teflón que sostiene la cámara de vidrio de detección de hidrógeno, y que a su vez va acoplada a la pieza de teflón de la figura 3.12.

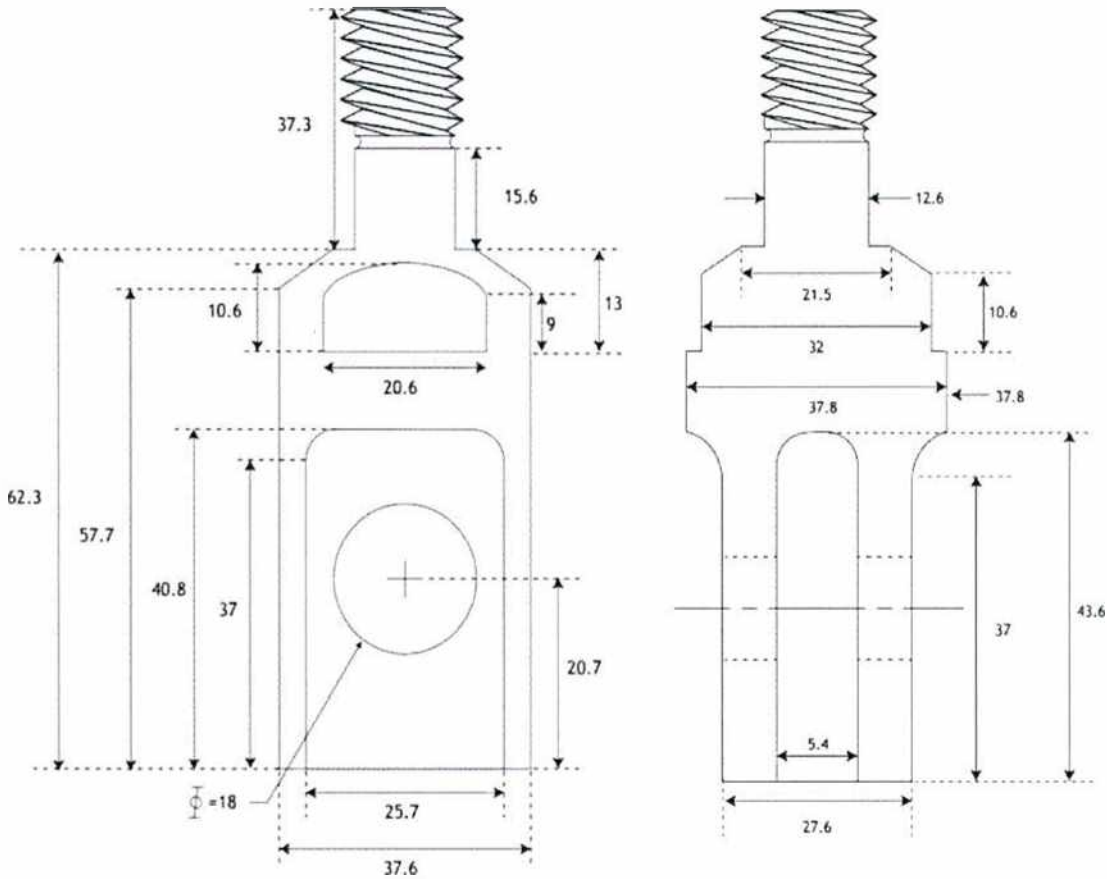


Figura 3.9. Cabezal inferior fijo.

La cámara de detección, es una celda de vidrio, cuyo esquema es igual al de la figura 3.5. Esta celda contiene una solución de NaOH 0,1M desaireada con nitrógeno que actúa como el electrolito, un electrodo de referencia de Pd/PdH y un contraelectrodo de Platino.

Sobre las superficies de entrada y salida de la probeta se ubican unas arandelas de caucho de 2 cm de diámetro interno, siendo el área efectiva para la permeación de hidrógeno de $3,14 \text{ cm}^2$.

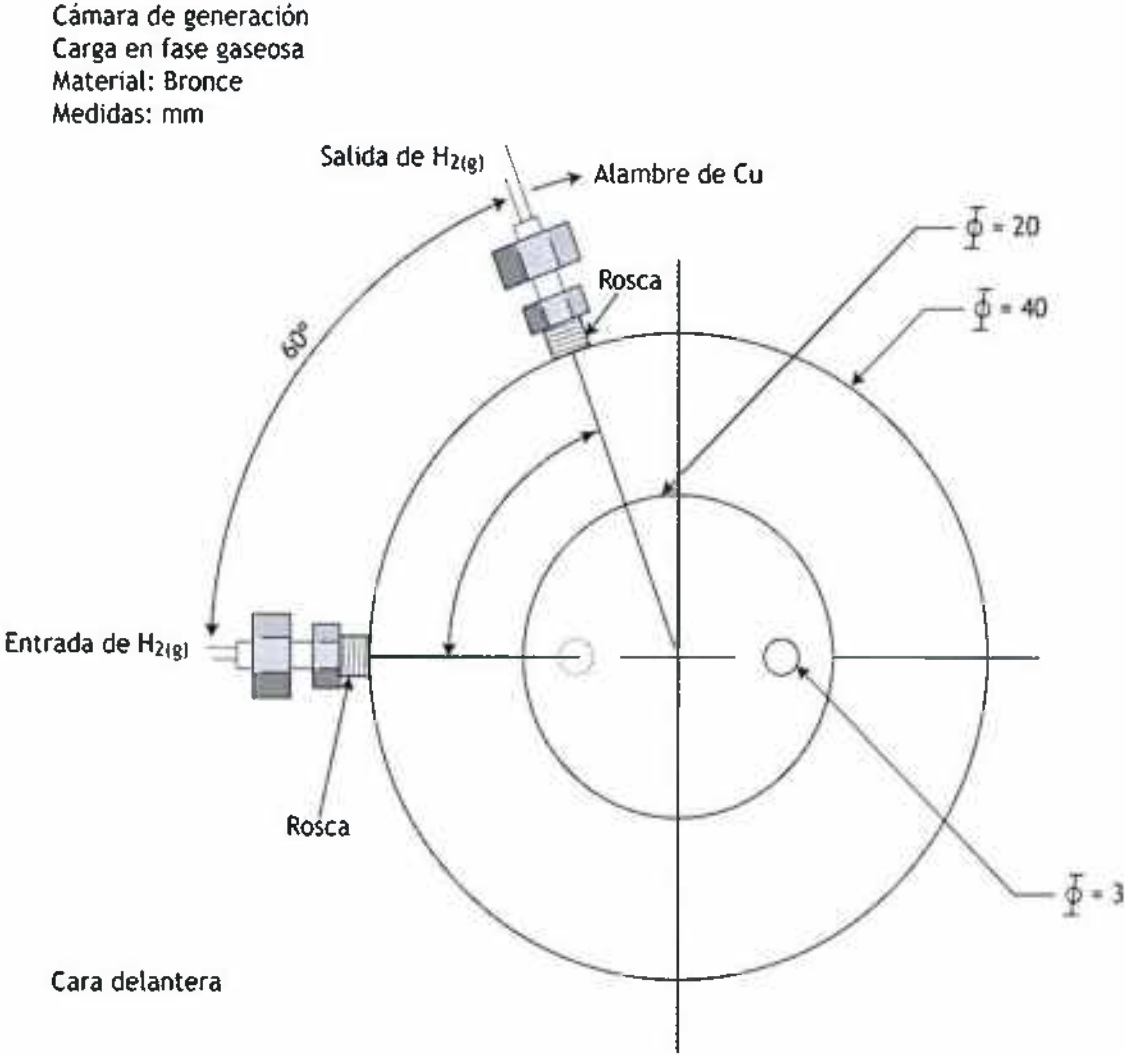


Figura 3.10.A. Cara delantera de la cámara de carga de hidrógeno.

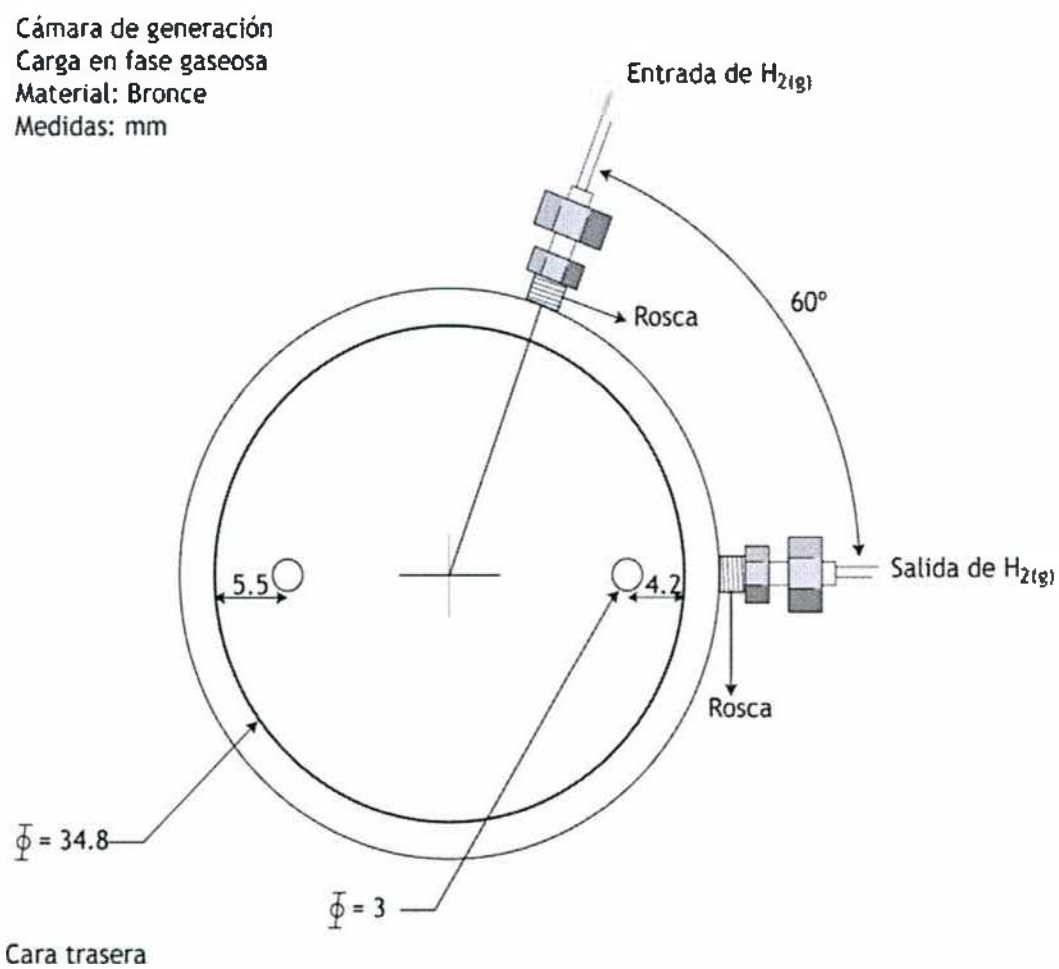


Figura 3.10.B. Cara trasera de la cámara de generación de hidrógeno.

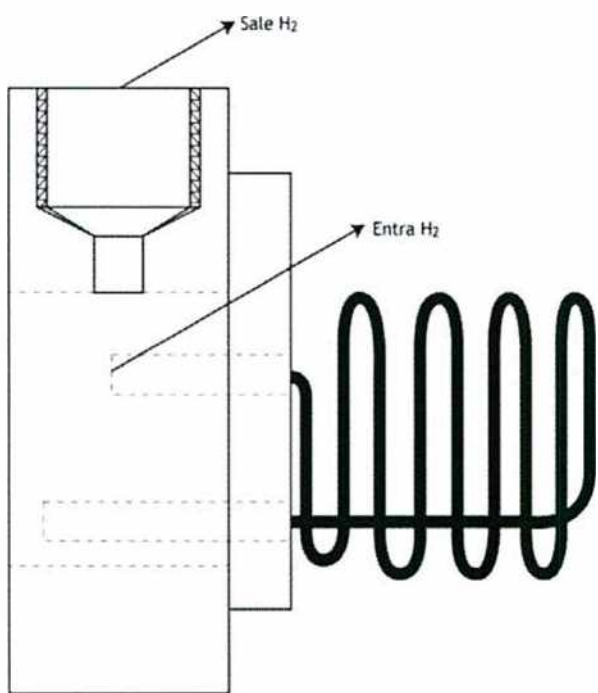


Figura 3.10.C. Vista lateral de la cámara de generación de hidrógeno.

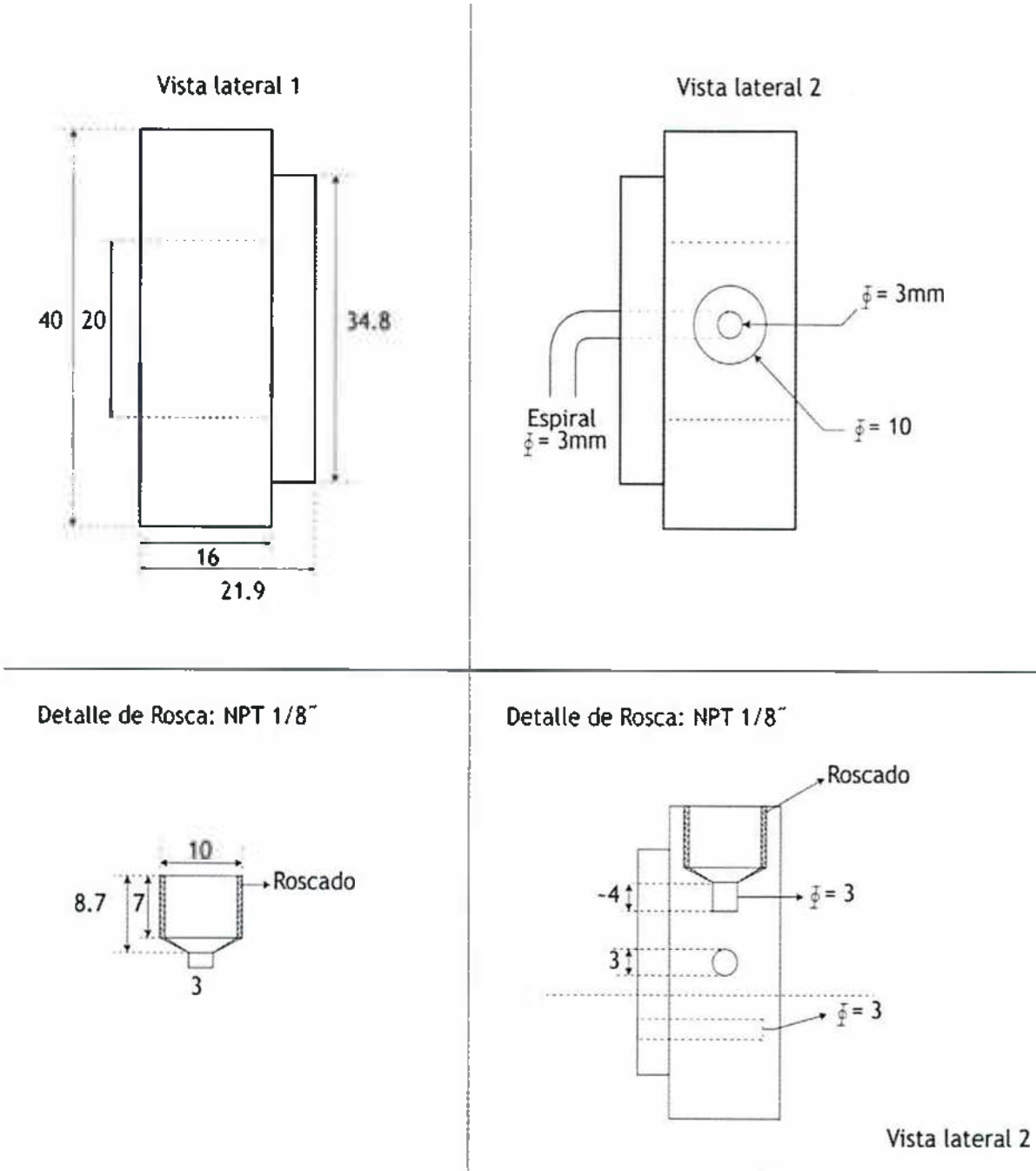
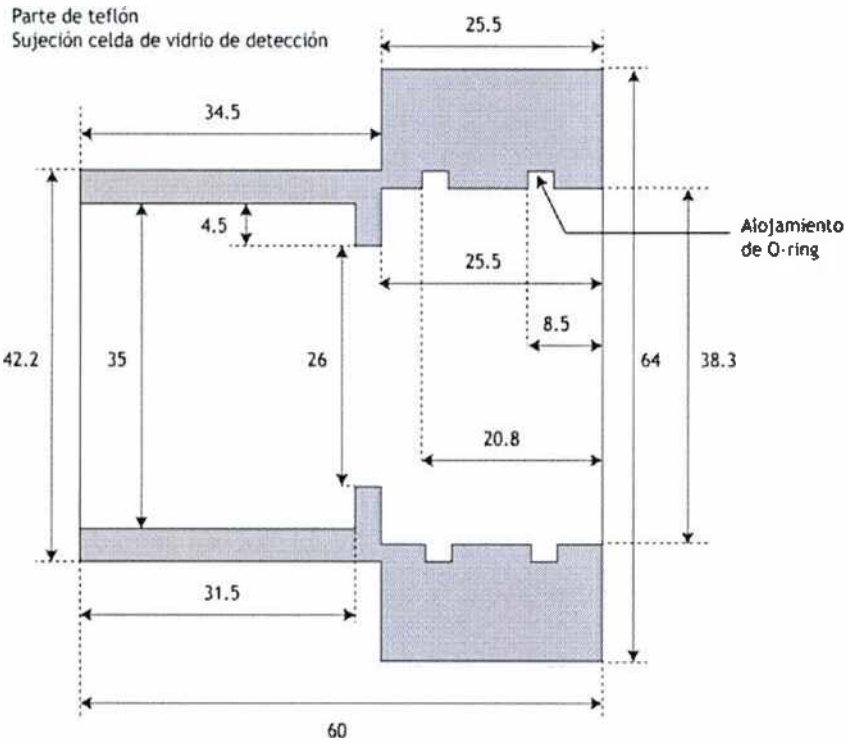
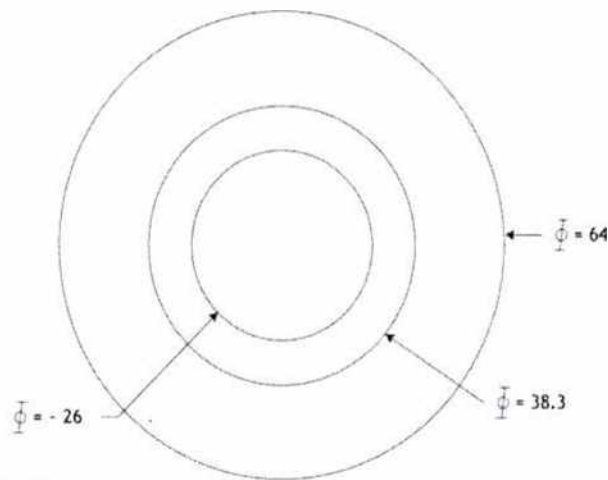


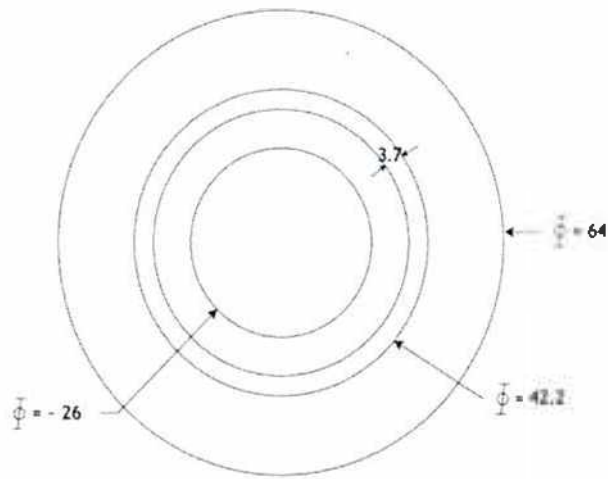
Figura 3.10.D. Vistas laterales de la cámara de carga de hidrógeno. Y detalle de la rosca empleada para este dispositivo.



Vista lateral



Vista trasera



Vista delantera

Figura 3.13. Parte de Teflón que sostiene la pieza de la figura 3.12 y a su vez la celda de vidrio de detección.

b). Funcionamiento del equipo

El proceso de permeación de hidrógeno con detección electroquímica sigue la misma técnica desarrollada por Devanathan y Stachurski [43]. El hidrógeno gaseoso atraviesa el espesor de la probeta por difusión en forma atómica y cuando llega a la superficie de salida es oxidado completamente. Para tal fin, la superficie de salida se encuentra polarizada a +970 mV respecto del potencial del electrodo reversible de hidrógeno (ERH). Consecuentemente, el flujo de hidrógeno J_H [$\text{mol}_H \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$] se calcula como el equivalente farádico, de acuerdo a $J_H = i_H \times F$, donde: F es la constante de Faraday e i_H es la densidad de corriente que se mide. A su vez i_H (A cm^{-2}) = $i - i_f$, siendo i_f una densidad de corriente de fondo. La densidad de corriente i_H es monitoreada con respecto al tiempo t (s), de lo cual resultan las curvas experimentales de i_H versus t .

Al igual que lo explicado en la sección 3.3.2, se obtienen los transitorios de permeación crecientes y decrecientes al hacer circular hidrógeno gaseoso y aire respectivamente. Todos los ensayos se realizaron a una temperatura de 30°C controlada con un termostato que también agita el baño de aceite de silicona. En este baño es sumergido el equipo de tracción-permeación, hasta un nivel en el cual quede cubierta la superficie efectiva de la probeta y queden libres los electrodos y la parte superior de la probeta que hacen contacto eléctrico con los potencióstatos.

La tensión de tracción que se aplica sobre la probeta es uni-axial. Para aplicarla, la tuerca que está acoplada sobre el tornillo del cabezal se aprieta hasta que éste hace tope con la parte interna del anillo. En este instante y al continuar apretando la tuerca comienza a deformar la probeta. Simultáneamente, esta misma fuerza ha causado una deflexión en el anillo CORTEST.

La deflexión del anillo, se determina con la medida de la diferencia entre el diámetro inicial (d_o) y el diámetro final (d_f) que serían respectivamente antes y después de aplicar la fuerza. Y la fuerza se determina con la curva de calibración específica que tiene cada anillo CORTEST. Esta curva es en realidad una relación lineal entre la fuerza aplicada y la deflexión del anillo. El anillo que se empleó en este trabajo tiene como número de referencia 3082 y la fuerza máxima que soporta es de 21,3 kN que correspondería a una tensión de tracción aplicada sobre las probetas 1TP y 2TP de $\sigma = 380 \text{ MPa}$, que es a su vez el 92 % de la tensión de fluencia para este material. Este anillo soporta una deflexión máxima de 3,55 mm.

En principio, la cantidad de fuerza se controla según lo indicado por un reloj comparador. Por medio de un micrómetro, cuyo intervalo de medición es 200-225 mm se corrobora la deformación del anillo y se miden con exactitud d_o y d_f . La medida hecha con el

micrómetro es la que se tiene en cuenta para determinar la fuerza y luego con el área de sección transversal de la probeta se calcula la tensión real aplicada sobre ella.

En la figura 3.14, se muestra una fotografía del equipo de tracción-permeación totalmente armado. En ésta se indica la tuerca que sobresale del tornillo del cabezal superior, que al ser apretado permite aplicar la carga, se muestra el reloj comparador y la celda de vidrio que sirve de celda electroquímica de detección

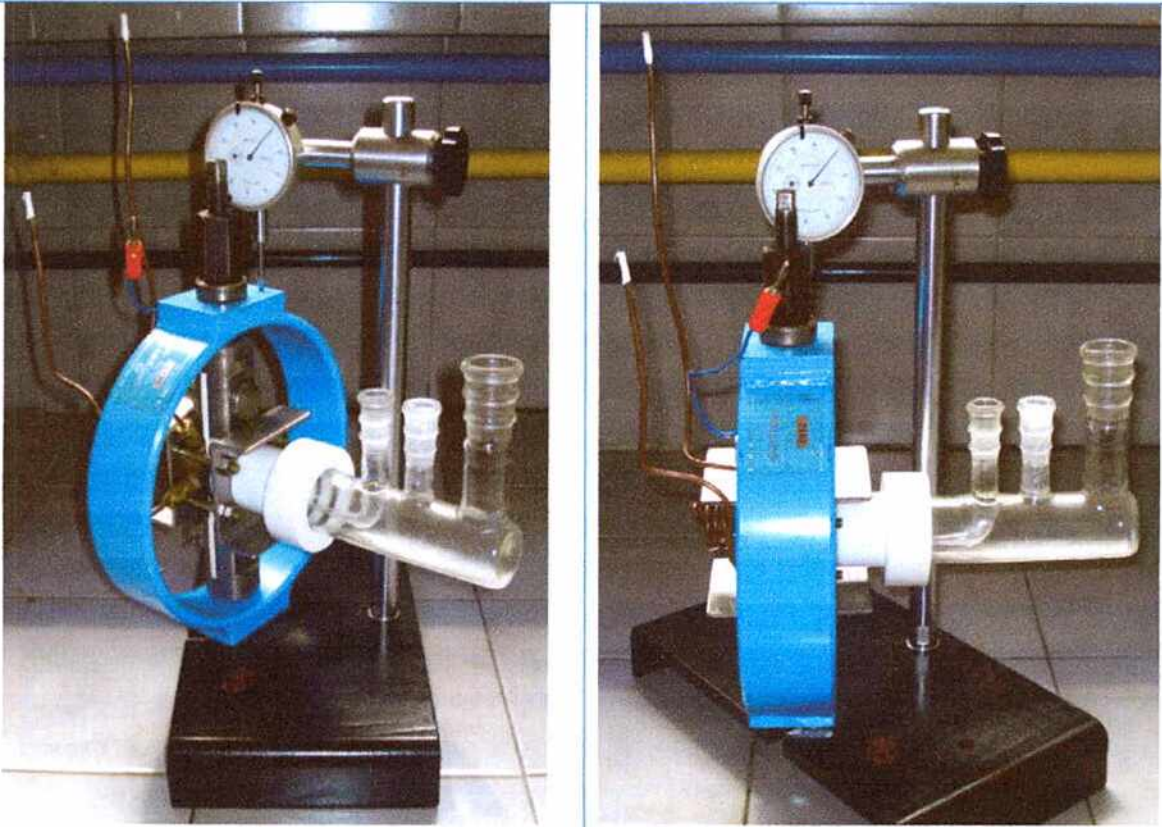


Figura 3.14. Equipo de tracción-permeación.

En la figura 3.15, se muestra con una mayor magnificación fotografías de la cámara de generación y detección que están en contacto con la probeta.

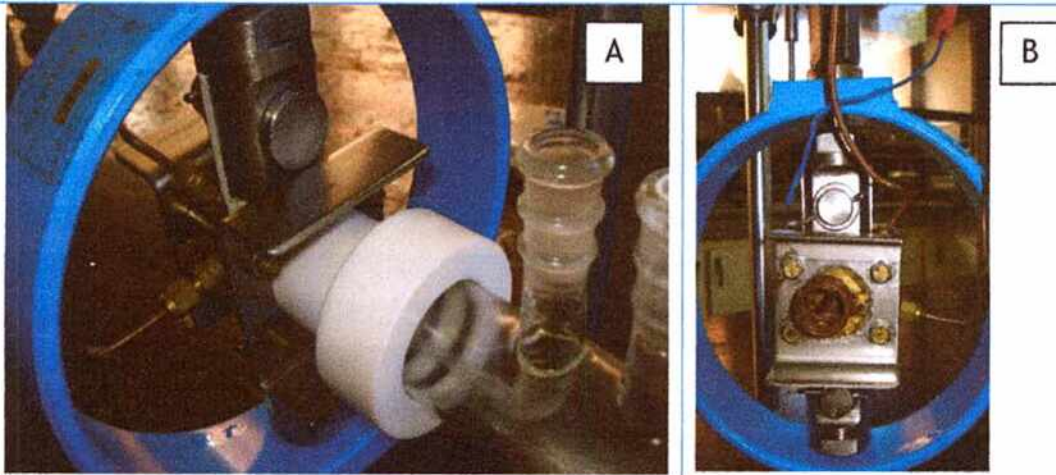


Figura 3.16. A) Celda de vidrio, es la cámara de detección. B) Celda de bronce con espiral, es la cámara de generación.

3.4.3. Ensayos de permeación de hidrógeno con detección electroquímica aplicando simultáneamente cargas de tracción durante el proceso de difusión

Para este tipo de ensayos, se emplearon dos probetas denominadas 1TP y 2TP. Las probetas tienen 0,14 cm de espesor y un área de sección transversal efectiva para la difusión de 3,14 cm² que es perpendicular a la dirección del flujo de hidrógeno. Ambas probetas fueron analizadas siguiendo un mismo principio: registrar curvas crecientes y decrecientes de permeación sin tensión, con tensión previamente aplicada al inicio de la inyección de hidrógeno y sin tensión luego de haber retirado la carga.

Ensayo para la probeta 1TP

- En estos ensayos al igual que los ensayos convencionales de permeación, también se calentó el baño hasta 70°C, y luego se disminuyó la temperatura a 30°C.
- Se hizo una primera permeación a 30°C sin aplicar carga, hasta alcanzar el estado estacionario. Una vez éste fue alcanzado se realizó el desgasado correspondiente.
- Se hizo una segunda permeación a 30°C y el respectivo desgasado.
- Se aplicó una carga que generó en la probeta una tensión de tracción, que en principio pudo estimarse aproximadamente, según lo que indicó el reloj comparador y la curva de calibración del anillo CORTEST. Sin inyectar flujo de hidrógeno se monitoreó la corriente para asegurar que el valor se encontrara estable.
- Sin retirar ni modificar la carga aplicada, se hizo un ensayo de permeación al inyectar hidrógeno gaseoso a una presión de 1 atm. Luego se realizó el respectivo desgasado, al interrumpir el flujo de hidrógeno e inyectar aire. Se hizo un segundo ensayo de permeación y su respectivo desgasado.

- f). Sin retirar la carga y una vez que el desgasado ha terminado se desconectaron los electrodos de los potenciostatos para sacar todo el equipo del baño termostático.
- g). Se midió con un micrómetro la deflexión que sufrió el anillo con la carga. Y es ésta la deformación real que se consideró para calcular con exactitud la carga, empleando la curva de calibración del anillo CORTEST.
- h). Para este ensayo y esta probeta la carga aplicada correspondió a una tensión de tracción en la probeta de 79 MPa.
- i). Luego de verificar la tensión que fue aplicada, se retiró la carga y se finalizó el ensayo.

Ensayo para la probeta 2TP

- a). Se hizo el mismo procedimiento de calentar el baño hasta 70°C y luego de disminuir la temperatura a 30°C.
- b). Se registraron una primera y segunda permeación a 30°C sin carga, hasta alcanzar el estado estacionario, y una vez alcanzado éste se realizaron los desgasados correspondientes. Al igual que lo realizado en la probeta 1TP.
- c). Se aplicó una carga, que en principio es un valor aproximado, según lo indicado por el reloj comparador y la curva de calibración del anillo CORTEST. Sin inyectar flujo de hidrógeno se monitoreó la corriente para asegurar que el valor se encontrara estable.
- d). Sin retirar ni modificar la carga, se hizo un ensayo de permeación y luego su respectivo desgasado.
- e). Sin retirar la carga y una vez que el desgasado ha terminado el equipo se retiró del baño termostático para medir con un micrómetro la deflexión real que sufrió el anillo con la carga.
- f). Para este ensayo y esta muestra la carga aplicada correspondió a una tensión de tracción sobre la probeta de 96 MPa.
- g). Luego de verificar la carga, se retiró y se sumergió nuevamente el equipo en el baño.
- h). Sin carga se hicieron dos permeaciones y sus respectivos desgasados.
- i). Se aplicó otra carga, que se verificó de la misma manera que lo hecho para la primera carga. Esta carga correspondió a un valor de tensión de tracción sobre la muestra de 135 MPa.
- j). Con la carga aplicada se hizo un ensayo de permeación y su respectivo desgasado.
- k). Al retirar la carga y luego de verificar su valor, se volvió a sumergir el equipo en el baño, y se hicieron otros dos ensayos más de permeación y sus respectivos desgasados.
- l). Se aplicó una carga más, correspondiente a una tensión de tracción sobre la probeta de 166 MPa y sin retirar la carga se hizo un ensayo de permeación con su respectivo desgasado.

Capítulo N° 4

Resultados Experimentales

4.1. Microestructura e inclusiones no metálicas

La microestructura del acero API 5L X60 en la condición de entrega (CE), se muestra en las micrografías de las figuras 4.1(A-D).

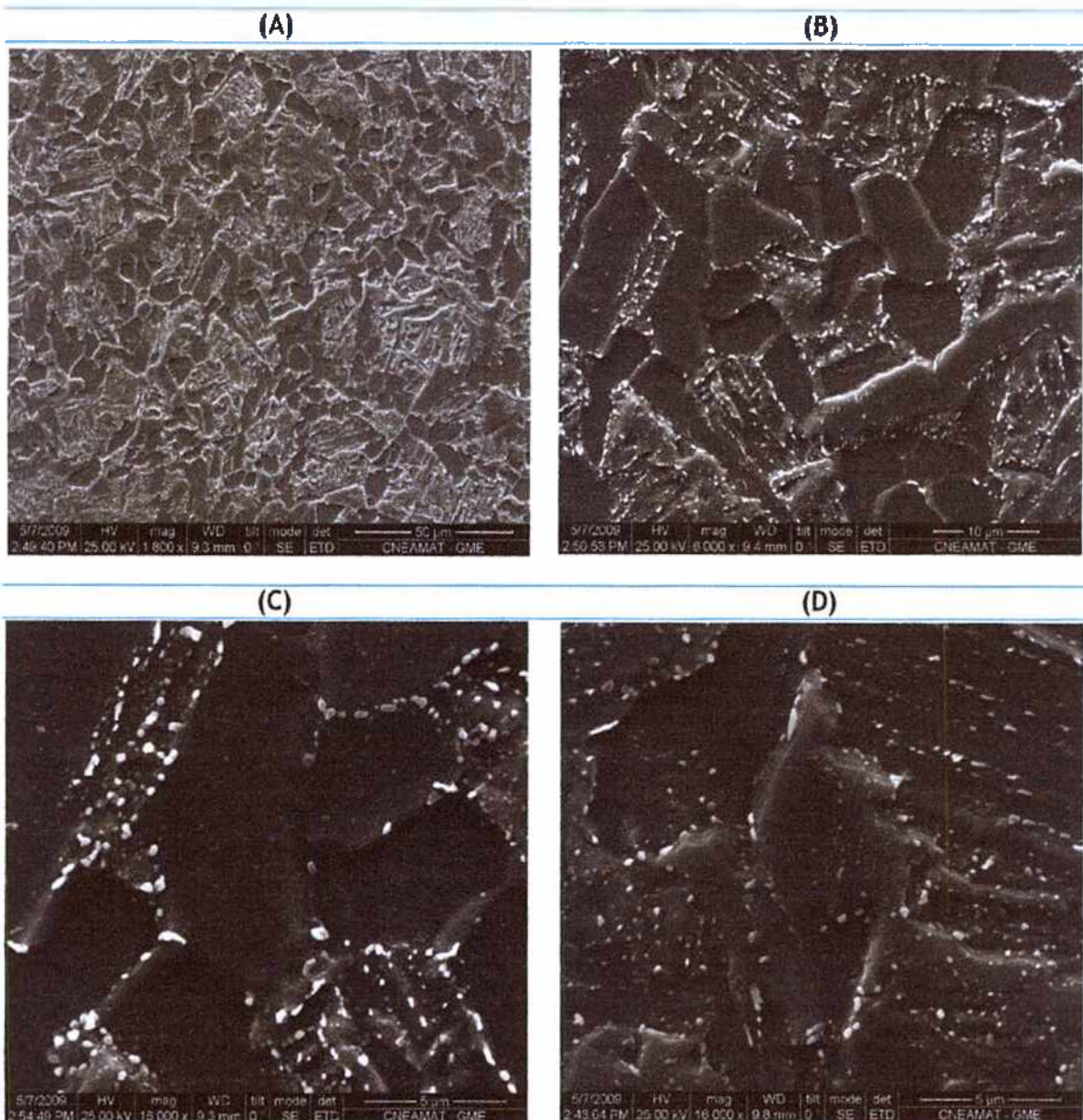


Figura 4.1. Micrografías obtenidas en el microscopio electrónico de barrido para el acero API 5L X60 en la condición CE, a diferentes magnificaciones.

De las micrografías obtenidas se pudo observar que el material contiene una microestructura caracterizada por granos equi-axiales, que se atribuyen a la fase ferrita ($\text{Fe-}\alpha$) del diagrama de equilibrio hierro-carbono. Más adelante, en los resultados de difracción de rayos x se encontró que la estructura cristalina de varias muestras del material es predominantemente cúbica centrada en el cuerpo (bcc), típica de esta fase de $\text{Fe-}\alpha$. También se observaron partículas blancas, la mayoría con forma esferoidal y otras en minoría aciculares, todas ellas ubicadas en los bordes de grano y alineadas en el interior de éstos siguiendo diferentes orientaciones. Estas partículas se atribuyen al carburo de hierro denominado cementita (Fe_3C) que precipitó durante la etapa del revenido entre los 150 a 700°C. Según el fabricante el material de estudio fue templado y revenido a 653°C siendo acorde este planteamiento. La alineación de las partículas de Fe_3C , al interior de los granos ferríticos dan indicio de que la martensita previa a esta microestructura final tiene la morfología de “listones”, típico de las martensitas que se forman en los aceros con contenido de carbono $\%C < 0,5\%$ y como es el caso del acero API 5L X60 que contiene 0,14%C. Los carburos de Fe_3C precipitan en los límites de los listones y en bordes de grano ya que son sitios de baja energía y por lo tanto el carbono segrega hacia éstos. Cabe mencionar que los listones de la martensita se caracterizan por contener una subestructura de dislocaciones organizadas como celdas y el gradiente de tensión alrededor de las dislocaciones influye sobre la ubicación de los sitios preferenciales para el carbono cuando éste comienza a segregar desde los sitios octaédricos de la martensita al inicio del revenido, luego a temperaturas entre 600 y 700°C las dislocaciones se aniquilan y por lo tanto puede esperarse que los carburos de Fe_3C estén en mayor cantidad en los bordes de los listones que en los bordes de grano y que es lo que aparentemente se observó en las micrografías.

A partir de las micrografías no se observó austenita retenida (γ_r), pero además teóricamente es difícil que se presente en este material por el bajo contenido de carbono, la γ_r es común que se presente en aceros de baja aleación con contenidos de carbono $\%C > 0,5\%$ [94]. Esto además permite descartar la presencia de la fase bainita que se forma justamente durante el revenido entre 200 a 300°C por la descomposición de la γ_r [95].

El tamaño de grano promedio de la ferrita equi-axial fue de 4 μm , que corresponde a un número de grano ASTM G 13. Y el tamaño indicativo de los precipitados de cementita fue del orden de los 0,3 μm .

Algunas inclusiones no metálicas fueron observadas en el microscopio óptico a una magnificación de 100 X, que es lo que se muestra en la figura 4.2 (A y B).

En el microscopio electrónico de barrido fueron observadas a mayores magnificaciones algunas cavidades en las que podían haber quedado restos de inclusiones no metálicas

arrancadas durante el pulido, que es lo que se muestra en la figura 4.3 (A-F). En estos sitios, se realizó un microanálisis EDS. Los espectros resultantes que también se muestran en la figura 4.3 (A-F), indicaron la presencia de cantidades considerables de titanio (Ti), aluminio (Al) y calcio (Ca). Y cantidades menores de azufre (S), manganeso (Mn) y magnesio (Mg).

Micrografías observadas en la literatura [96] muestran que las inclusiones de silicatos de calcio parecen glóbulos con marcas claras en los extremos y que los óxidos como por ejemplo de aluminio (Al_2O_3) se observan como zonas oscuras. La forma y apariencia de estas inclusiones es semejante a las observadas en el material estudiado y generalmente se forman durante la desoxidación del acero fundido.

Sulfuros de manganeso del tipo I y III que durante procesos de laminación, maquinado o forja se deforman en configuraciones elipsoidales no fueron observados, porque de la composición química que se indicó en la tabla 3.2 para el acero API 5L X60 se concluye que a pesar de que hay una cantidad de manganeso a considerar (1,04% Mn), la cantidad de azufre es muy baja (110 ppm) y además la presencia de elementos fuertemente formadores de sulfuros como lo son el titanio y el calcio evitan la formación de los sulfuros de manganeso [94].

El titanio posee gran afinidad por el oxígeno, nitrógeno, carbono y azufre. Así que puede formar nitruros (TiN), carbosulfuros ($\text{Ti}_4\text{C}_2\text{S}_4$) o carburos (TiC). En la figura 4.3 (A), se observa una partícula sobre la cual hay en cantidad considerable titanio, esto no quiere decir que la partícula en sí sea un precipitado de titanio. Lo que sí es un hecho, es que el revenido entre 500-700°C al cual fue expuesto el material en la condición CE favorece la difusión y combinación de los elementos metálicos con otros elementos para formar precipitados. Se descartó la posible formación de óxidos de titanio porque el contenido de aluminio (0,026% en peso) es efectivo para la buena desoxidación del acero [97].

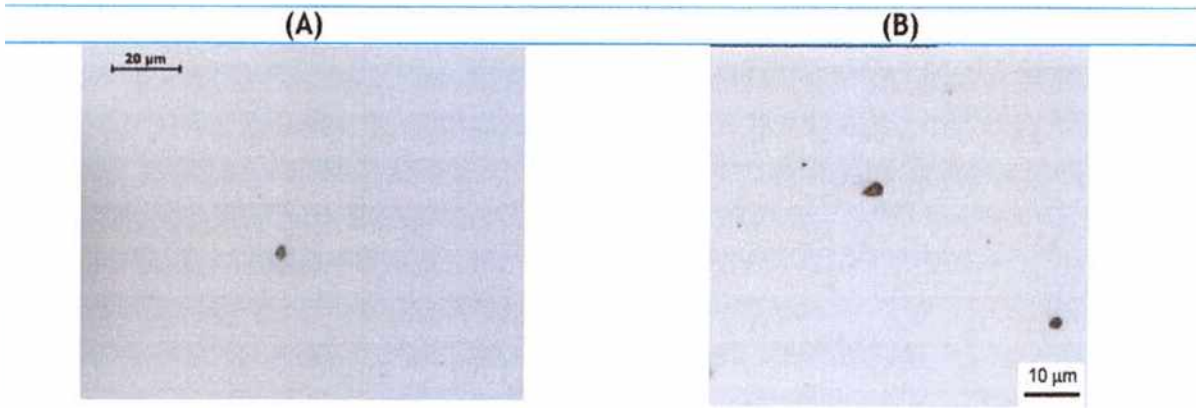
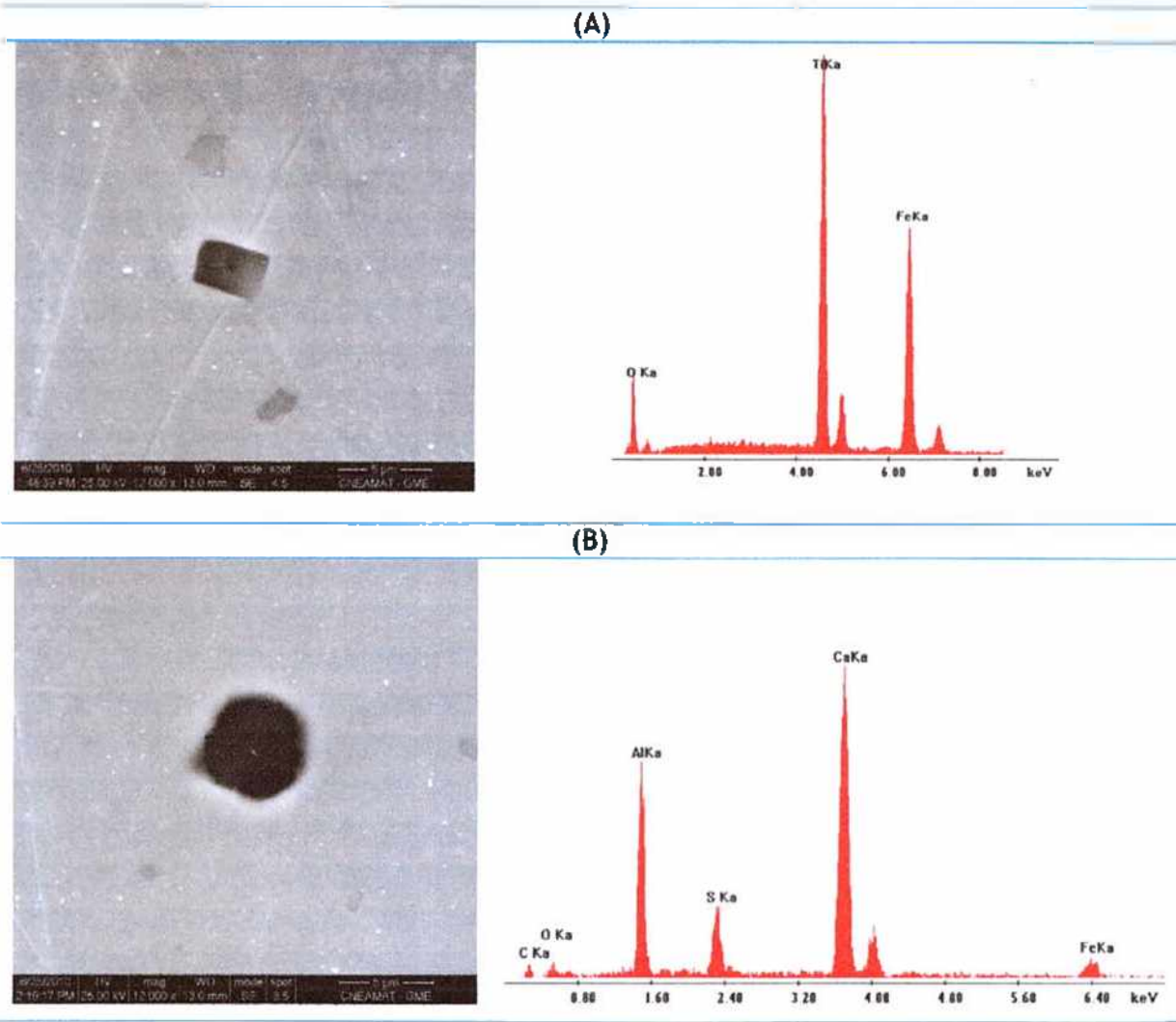
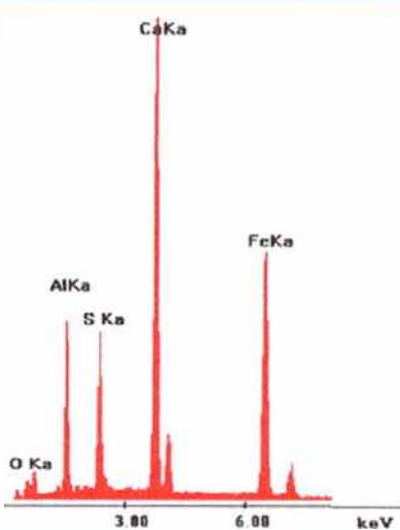
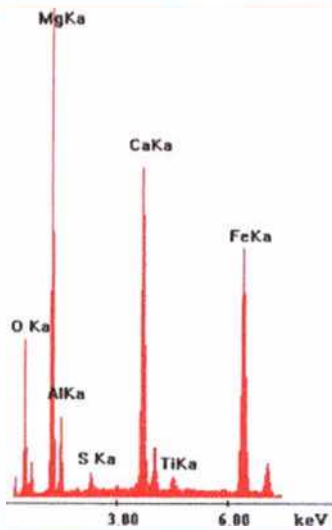
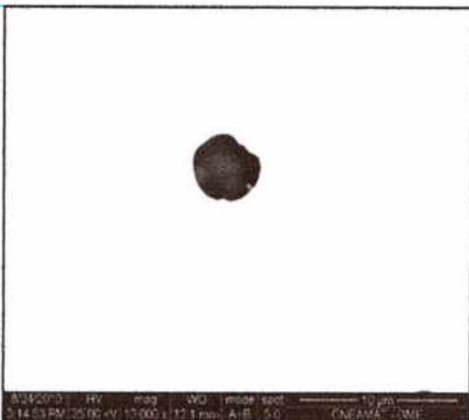


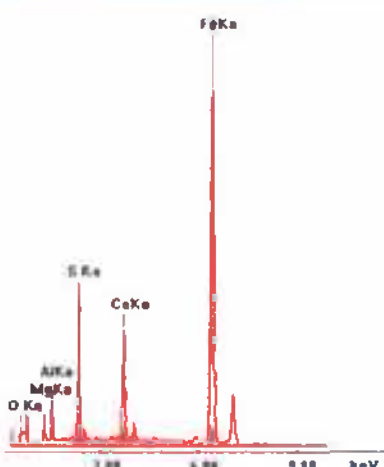
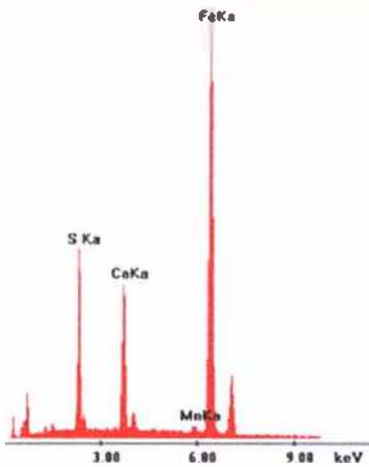
Figura 4.2. Inclusiones no metálicas observadas en el microscopio óptico.



(C)



(D)



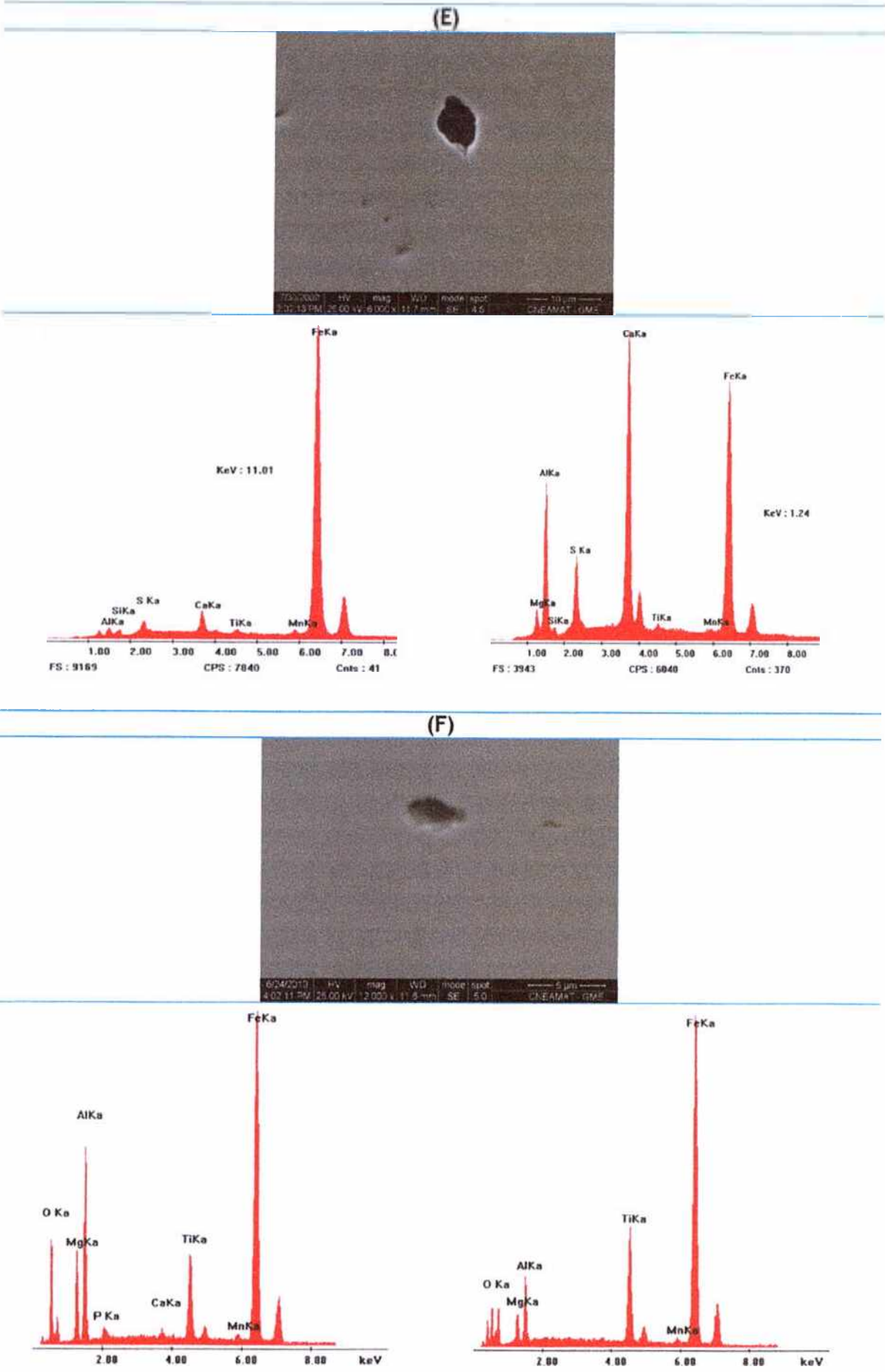


Figura 4.3. Micrografías y EDS de inclusiones no metálicas obtenidos en el SEM.

4.2. Propiedades mecánicas

Microdureza

En la tabla 4.1 se indican los valores de la microdureza obtenidos de todas las muestras en la condición de entrega (CE) y laminadas en frío (LF). Estos valores son el promedio de cinco mediciones para cada muestra.

Tabla 4.1. Valores de microdureza Vickers (HV).

Nº DE MUESTRA	$\% \varepsilon_p = \ln(e_i / e_f) \times 100$	Microdureza (HV) Desviación Estándar
1	0	200±6
2	0	201±3
3	0	188±6
4	2,14	214±7
5	2,14	214±7
6	5,67	215±3
7	5,67	216±7
8	11,37	234±8
9	11,37	228±9
10	23,48	250±4
11	23,48	238±7
12	41,45	270±7
13	43,87	266±6
14	45,75	254±12
15	66,24	268±7
16	69,46	270±25
17	69,98	281±13
18	75,50	279±11

La desviación estándar muestral (DE) fue considerada como el error en la medida de la dureza que es indicado en la tabla 4.1 y es calculada según la ecuación 4.1.

$$DE = \pm \sqrt{\sum_{i=1}^n \frac{(X_i - \bar{X})^2}{n-1}} \quad (4.1)$$

Donde, n es el número de mediciones de dureza realizada en cada muestra, esto es $n = 5$, $\bar{X}$ es el valor promedio y X_i es el valor de dureza i por muestra.

En la figura 4.4, se representan los valores de microdureza y la desviación estándar como barras de error en función del porcentaje de reducción de espesor.

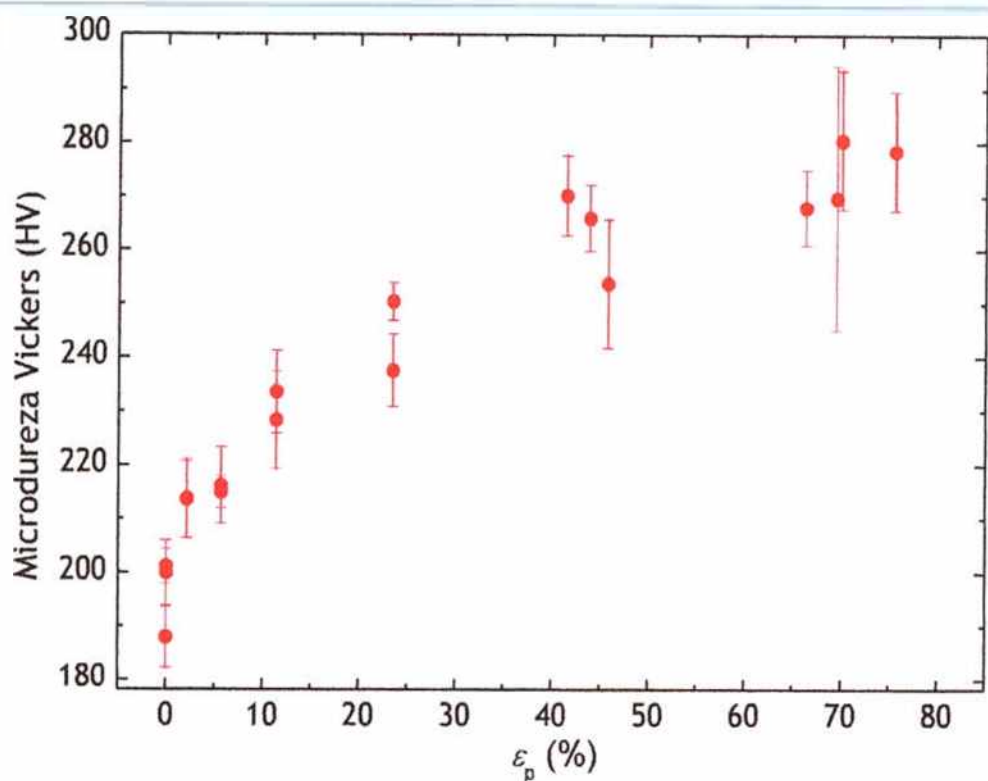


Figura 4.4. Valores de microdureza y desviación estándar en relación al porcentaje de reducción de espesor para el material en la condición CE y LF.

Ensayo de tracción

En la tabla 4.2, se indican los resultados obtenidos de los ensayos de tracción hechos bajo las mismas condiciones y en el mismo equipo para dos probetas del material.

Tabla 4.2. Resultados obtenidos de los ensayos de tracción para las probetas 1 y 2.

Probeta	1	2
L_o (mm)	50,00	50,00
L_f (mm)	68,00	70,00
Elongación a la rotura (%)	36,00	40,00
A_o (mm ²)	270,00	270,00
A_f (mm ²)	90,88	94,55
Reducción de área (%)	66,34	64,98
σ_m (MPa)	533,56	546,62
$\sigma_{real\ m}$ (MPa)	1585,17	1560,95
$\sigma_{0.2\%}$ (MPa)	457,33	370,22

L_o y L_f son la longitud inicial y final respectivamente, medidas en la zona calibrada de la probeta antes y luego de finalizar el ensayo.

A_o y A_f son las áreas de la sección transversal inicial y final respectivamente.

σ_m es la tensión máxima ingenieril, calculada como la carga necesaria para romper la probeta sobre el área inicial (A_o).

$\sigma_{\text{real m}}$ es la tensión de rotura real, calculada como la carga correspondiente a la fractura de la probeta dividida el área final (A_f).

$\sigma_{0.2\%}$ es la tensión de fluencia, es decir la tensión por debajo de la cual la deformación del material es elástica y por encima de ella el material se comporta plásticamente. Corresponde al valor de intersección entre una recta paralela a la zona lineal de la curva trazada desde un porcentaje de deformación del 0,2% y la curva de σ vs ϵ .

La norma API 5L especifica que la mínima tensión de fluencia ($\sigma_{0.2\%}$) para este material debe ser de 413 MPa, mientras que la mínima tensión última o máxima debe ser de 517 MPa (σ_m). Los resultados de tensión máxima obtenidos para ambas probetas son mayores que el indicado en la norma, esto es en promedio 540 MPa. Las tensiones de fluencia medidas para las probetas 1 y 2, dan en promedio un valor de 413,77 MPa, que está acorde con lo indicado en la norma.

4.3. Análisis por difracción de rayos X (DRX)

Identificación de fases

Los picos de los difractogramas de las muestras de acero API 5L X60 se identificaron comparando sus posiciones angulares (2θ) con las correspondientes a las indicadas en tablas de cristalografía [98] y también empleando el software PowderCell 2.4 [99]. La fase mayoritaria identificada fue la ferrita ($\text{Fe-}\alpha$) con estructura cúbica centrada en el cuerpo y un parámetro de red $a = 2,8701 \pm 0,0007 \text{ \AA}$. En la figura 4.5, se indica el difractograma del acero API 5L X60 en la condición CE, obtenido con la técnica convencional. Se observan las reflexiones bien definidas, típicas de la fase $\text{Fe-}\alpha$.

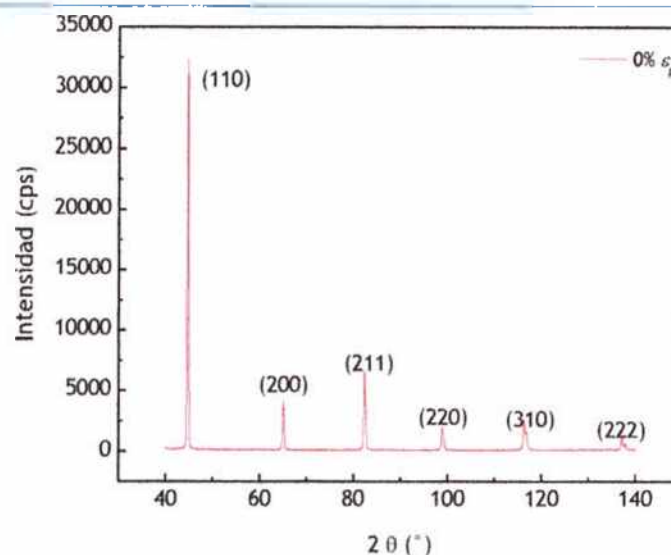


Figura 4.5 Difractograma del acero API 5L X60 en la condición CE.

En la tabla 4.3, se indican las posiciones de cada uno de los picos detectados para la fase de $\text{Fe-}\alpha$, en una de las muestras en la condición CE y en las muestras LF con deformación $\% \varepsilon_p$ correspondiente a 2,14%, 5,67%, 11,37%, 23,48% y 75,50%. No se observó un corrimiento en los picos de la ferrita como consecuencia de la deformación plástica aplicada.

En la tabla 4.4, se muestran los anchos integrales corregidos (β) de las muestras y de todos los picos de los difractogramas obtenidos para ellas y correspondientes a la familia de planos que difractan en una estructura bcc típica de la fase de $\text{Fe-}\alpha$. El ancho β fue calculado descontando el ancho integral instrumental al ancho integral global de los picos de los difractogramas de cada una de las muestras analizadas. Se notó una leve tendencia en el incremento del ancho integral en la medida que la deformación aumenta.

Tabla 4.3 Posición de los picos identificados para la fase ferrita ($\text{Fe-}\alpha$).

$\% \varepsilon_p$	Posición (2θ) de los picos identificados					
0	44,65	64,99	82,29	98,89	116,31	137,05
2,14	44,62	65,01	82,31	98,89	116,26	137,08
5,67	44,62	64,95	82,24	98,82	116,22	136,91
11,37	44,59	65,01	82,31	98,87	116,35	137,06
23,48	44,67	65,00	82,29	98,89	116,34	137,08
75,50	44,71	64,93	82,27	98,94	116,24	137,11

Tabla 4.4. Ancho integral corregido (β)

$\% \varepsilon_p$	h k l	β (°)
0	110	0,122
	200	0,223
	112	0,175
	220	0,228
	310	0,381
	222	0,306
2,14	110	0,164
	200	0,296
	112	0,263
	220	0,322
	310	0,572
	222	0,549
5,67	110	0,189
	200	0,350
	112	0,331
	220	0,442
	310	0,737
	222	0,681
11,37	110	0,216
	200	0,380
	112	0,366
	220	0,365
	310	0,765
	222	0,770
23,48	110	0,274
	200	0,439
	112	0,471
	220	0,648
	310	1,000
	222	1,055
75,5	110	0,327
	200	0,470
	112	0,521
	220	0,715
	310	1,094
	222	1,220

Densidad de dislocaciones

La densidad de dislocaciones (ρ) y el tamaño de dominio (d), se determinaron siguiendo el método de Williamson-Hall con las modificaciones introducidas por Ungár y que fue explicado previamente en el capítulo N° 3, sección 3.2.5. Los valores de ρ y d se

presentan en la tabla 4.5 para una de las muestras del acero API 5L X60 en la condición de entrega y algunas de las muestras laminadas en frío.

Tabla 4.5. Parámetros obtenidos con el método de Williamson-Hall modificado.

$\% \varepsilon_p$	$\rho \text{ (m}^{-2}\text{)}$	$d \text{ (nm)}$
0	$8,00 \times 10^{12}$	338
2,14	$3,60 \times 10^{13}$	179
5,67	$4,30 \times 10^{13}$	78
11,37	$4,00 \times 10^{13}$	95
11,37	$3,80 \times 10^{13}$	45
23,48	$1,80 \times 10^{14}$	51
75,50	$2,30 \times 10^{14}$	48

De este análisis, se encontró que hay una tendencia general de aumentar ρ con el incremento de la deformación plástica ($\% \varepsilon_p$). De hecho, la densidad de dislocaciones para el material con la mayor deformación plástica (75,50%) en comparación al material en la condición de entrega es de un poco más de dos órdenes de magnitud. También se observó que hay dos estados en los cuales la densidad de dislocaciones permaneció prácticamente invariable. Estos estados corresponden a las muestras cuyas deformaciones están comprendidas entre el 5,67 % y el 11,37 %, y entre el 23,48 % y el 75,50 %. Este comportamiento no es claro. Es decir, por la cantidad de muestras que se analizaron, no se puede asegurar con total propiedad que la tendencia general incremental de la densidad de dislocaciones con el aumento de la deformación plástica sea continua o no.

4.4. Permeación de hidrógeno

4.4.1. Ensayos de permeación de hidrógeno con detección electroquímica

4.4.1.1. Transitorios para el material en la condición de entrega (CE)

En esta sección se presentan los resultados de los transitorios crecientes y decrecientes, obtenidos a partir de los ensayos de permeación con detección electroquímica para las muestras N° 1, 2 y 3 que están en la condición CE y cuyos espesores son respectivamente 0,237 cm, 0,157 cm y 0,576 cm. Las figuras 4.6, 4.7 y 4.8 (A-B) son las curvas correspondientes a los transitorios crecientes y decrecientes de permeación, con las variables de densidad de corriente de hidrógeno i_H ($A \text{ cm}^{-2}$) y de tiempo t (s) normalizadas, con respecto al espesor L . Es decir, las variables que se indican corresponden a la densidad de corriente de hidrógeno normalizada $i_H \times L$ ($A \text{ cm}^{-1}$) y tiempo normalizado $t \times L^{-2}$ ($s \text{ cm}^2$). En estas figuras, se observaron dos efectos de la temperatura. El primero es el incremento del valor del flujo en el estado estacionario (J_{Hee}) reflejado en el incremento de la densidad de corriente normalizada en el estado estacionario $i_{Hee} \times L$ ($A \text{ cm}^{-1}$) con el

aumento de la temperatura de ensayo. Y el segundo es que el tiempo necesario para que se desarrolle el transitorio sea de crecimiento o decrecimiento disminuye con el aumento de la temperatura. Otra observación es que no hay diferencia significativa entre el primer y el segundo transitorio a 30°C. Lo anterior indica que la cantidad de trampas que permanecen ocupadas por hidrógeno (H) después de realizar el primer transitorio de crecimiento, seguido por el transitorio de decrecimiento durante el cual se produce el desgasado de la membrana, es muy baja, es decir $\theta_T \ll 1$. En la figura 4.6 A se observó una diferencia entre el primer y el segundo transitorio creciente, a 30°C, en el valor del flujo en el estado estacionario alcanzado. En el primer transitorio, éste flujo es mayor que en el segundo. Dado que esto solo se presentó en una de las muestras en la condición CE, se atribuye el resultado a alguna deficiencia experimental, como por ejemplo un deficiente control de la temperatura del baño haciendo que ésta aumentase a un valor superior a 30°C y por lo tanto causando este efecto. Los valores del coeficiente de difusión aparente D_{ap} ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$) según el método del *tiempo tangente* y del *time-lag*, y el coeficiente de permeación ϕ ($\text{mol}_H \text{cm}^{-1} \text{s}^{-1} \text{atm}^{-1/2}$) obtenidos a partir de estas curvas, fueron calculados según las ecuaciones 3.4, 3.5 y 3.6, del capítulo N°3 y se indican en la tabla 4.6.

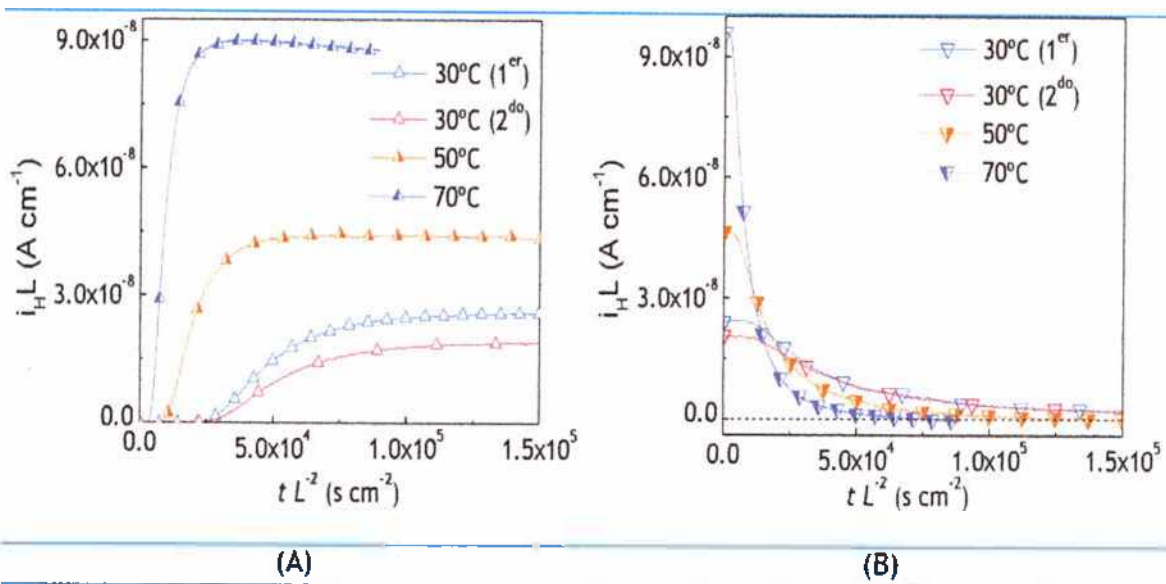


Figura 4.6. Transitorios de permeación de hidrógeno. A) Creciente. B) Decreciente. Muestra N° 1, API 5L X60, CE.

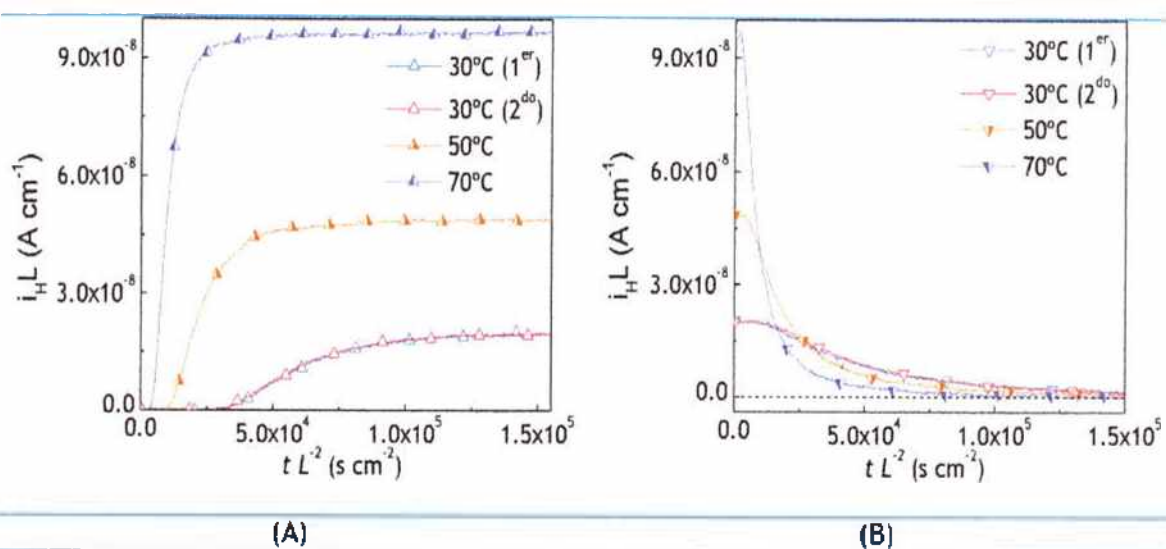


Figura 4.7. Transitorios de permeación de hidrógeno. A) Creciente. B) Decreciente. Muestra N° 2, API 5L X60, CE.

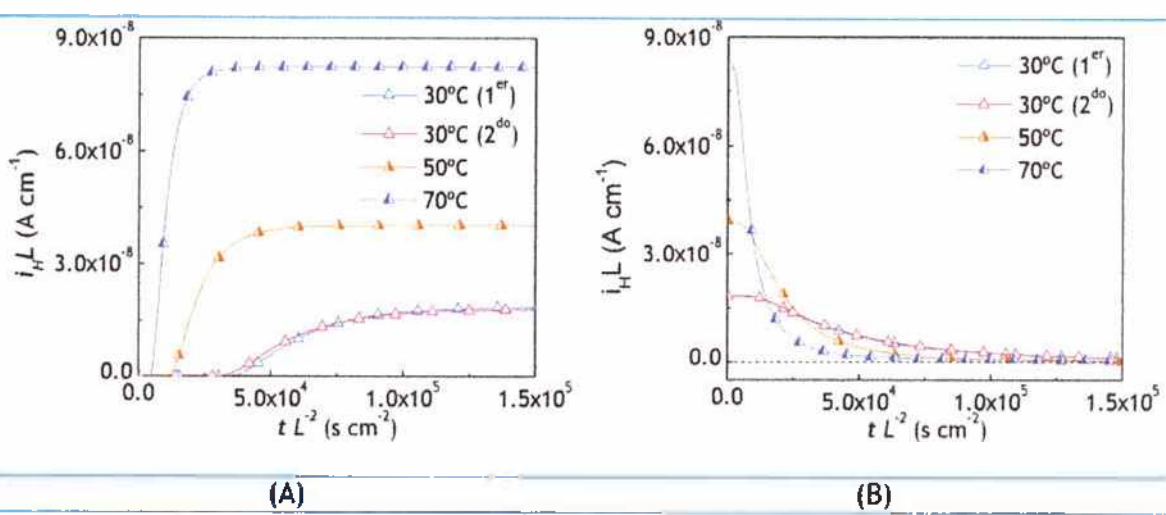


Figura 4.8. Transitorios de permeación de hidrógeno. A) Creciente. B) Decreciente. Muestra N° 3, API 5L X60, CE.

Tabla 4.6. Valores de ϕ_p^a ($\text{mol}_H \text{ cm}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ atm}^{-1/2}$) y D_{ap} ($\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$), para tres muestras diferentes del acero API 5L X60 en la condición CE.

N° de Muestra	Temperatura (°C)	ϕ_p^a	Transitorio Creciente		Transitorio Decreciente	
			$D_{ap,tang}$	$D_{ap,log}$	$D_{ap,tang}$	$D_{ap,log}$
1	30, 1 ^{er}	2,62E-13	1,82E-06	3,13E-06	4,50E-06	2,73E-06
	30, 2 ^{do}	2,04E-13	1,70E-06	3,05E-06	4,18E-06	2,65E-06
	50	4,68E-13	4,99E-06	7,83E-06	1,10E-05	7,09E-06
	70	9,62E-13	1,15E-05	1,68E-05	2,08E-05	1,52E-05
2	30, 1 ^{er}	2,10E-13	1,50E-06	2,59E-06	4,56E-06	2,76E-06
	30, 2 ^{do}	2,08E-13	1,59E-06	2,67E-06	3,65E-06	2,87E-06
	50	5,06E-13	4,39E-06	6,41E-06	8,40E-06	6,10E-06
	70	1,00E-12	1,11E-05	1,46E-05	2,08E-05	1,34E-05
3	30, 1 ^{er}	1,92E-13	1,35E-06	2,62E-06	4,30E-06	2,69E-06
	30, 2 ^{do}	1,90E-13	1,50E-06	2,72E-06	4,25E-06	2,80E-06
	50	4,16E-13	3,96E-06	6,95E-06	9,01E-06	6,21E-06
	70	8,53E-13	9,55E-06	1,51E-05	1,78E-05	1,29E-05

^a El coeficiente de permeación ϕ_p corresponde al valor promedio entre el coeficiente calculado para el transitorio creciente y el respectivo del transitorio decreciente.

4.4.1.2. Transitorios para el material en la condición laminado en frío (LF)

En esta sección, se presentan en las figuras 4.9 - 4.23 (A y B) los transitorios crecientes y decrecientes de permeación de hidrógeno con detección electroquímica para las muestras del material API 5L X60 deformadas plásticamente por laminación en frío. Las variables también fueron normalizadas con respecto al espesor L . Así que éstas son: densidad de corriente de hidrógeno normalizada $i_H \times L$ (A cm^{-1}) versus tiempo normalizado $t \times L^{-2}$ (s cm^{-2}). El efecto de la temperatura es el mismo que para las muestras sin deformación plástica, es decir se observa el incremento de la densidad de corriente normalizada en el estado estacionario $i_{Hee} \times L$ (A cm^{-1}) con el aumento de la temperatura de ensayo y la disminución del tiempo necesario para que se desarrolle el transitorio de crecimiento o decrecimiento con el incremento de la temperatura. A diferencia de los transitorios obtenidos para las muestras en la condición CE a 30°C, hay una notable discrepancia entre el primer y el segundo transitorio a esta temperatura para las muestras en la condición LF, comportamiento que será discutido en el capítulo N° 6 de *Análisis de resultados y Discusiones*.

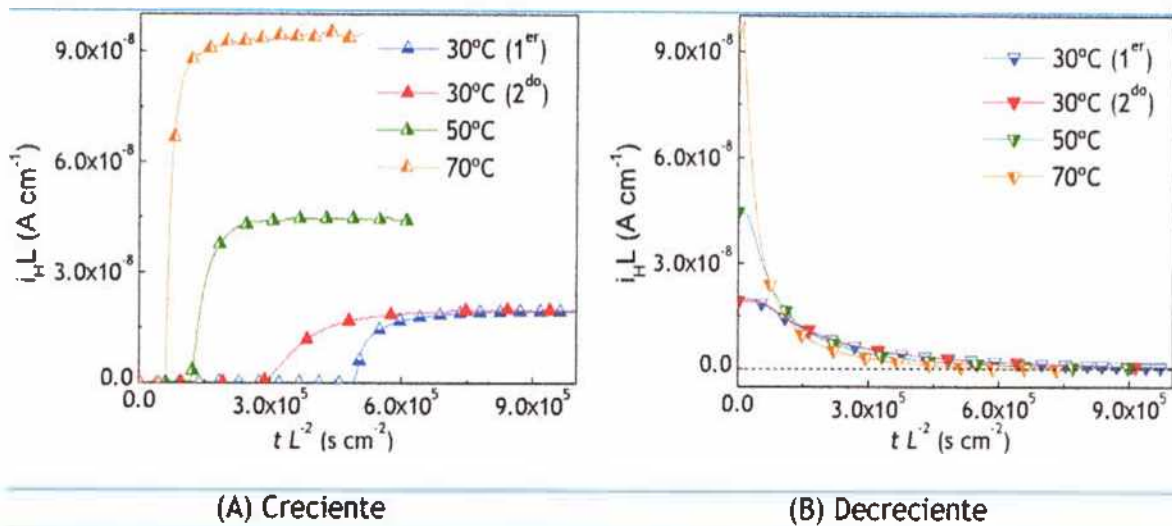


Figura 4.9. Transitorios de permeación de hidrógeno. Muestra N° 4, %ε_p : 2,14.

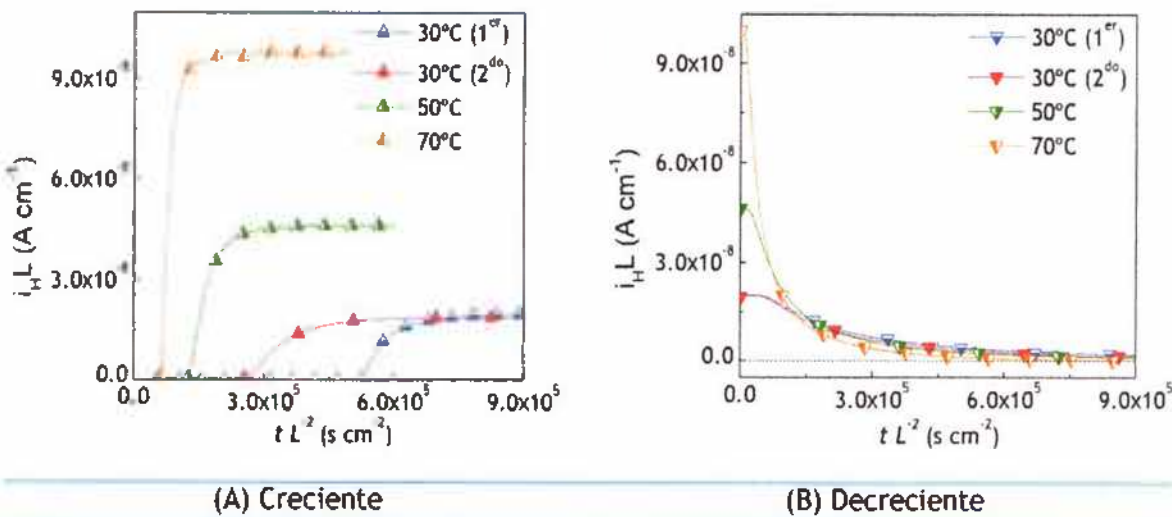


Figura 4.10. Transitorios de permeación de hidrógeno. Muestra N° 5, %ε_p :2,14%

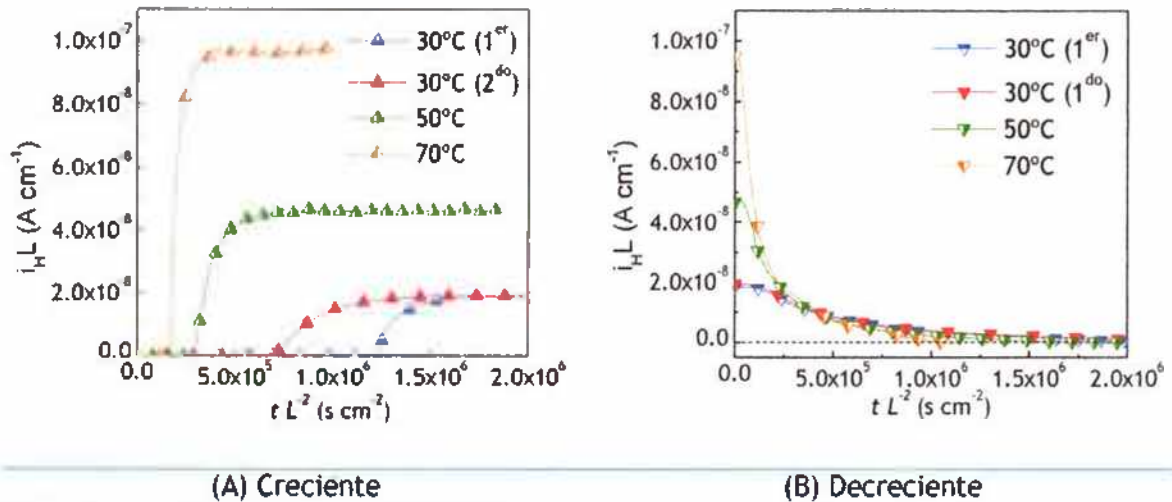


Figura 4.11. Transitorios de permeación de hidrógeno. Muestra N° 6, %ε_p :5,67%

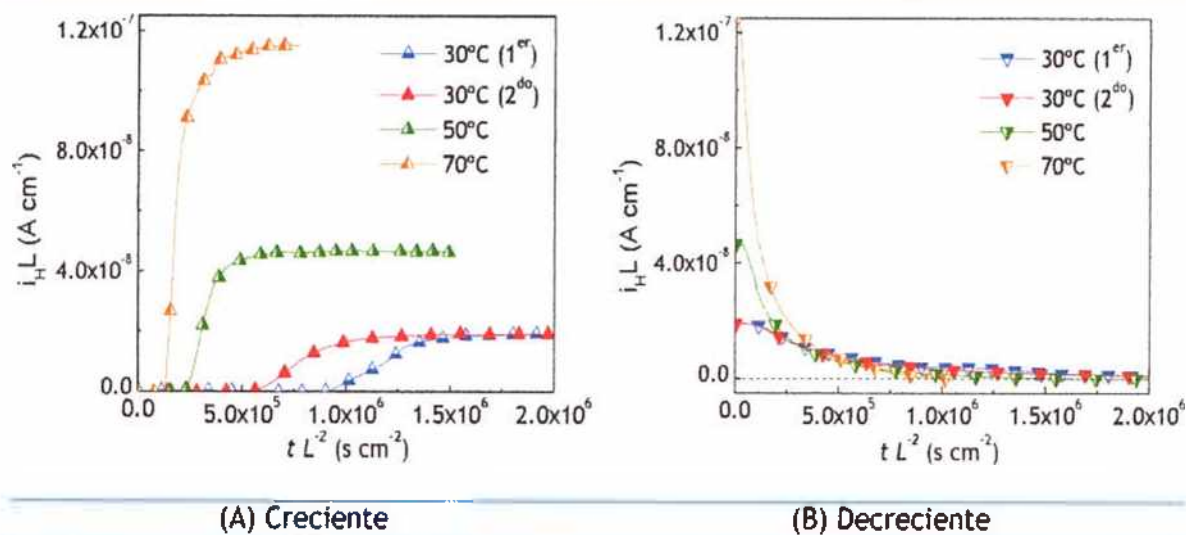


Figura 4.12. Transitorios de permeación de hidrógeno. Muestra N° 7, % ϵ_p :5,67%

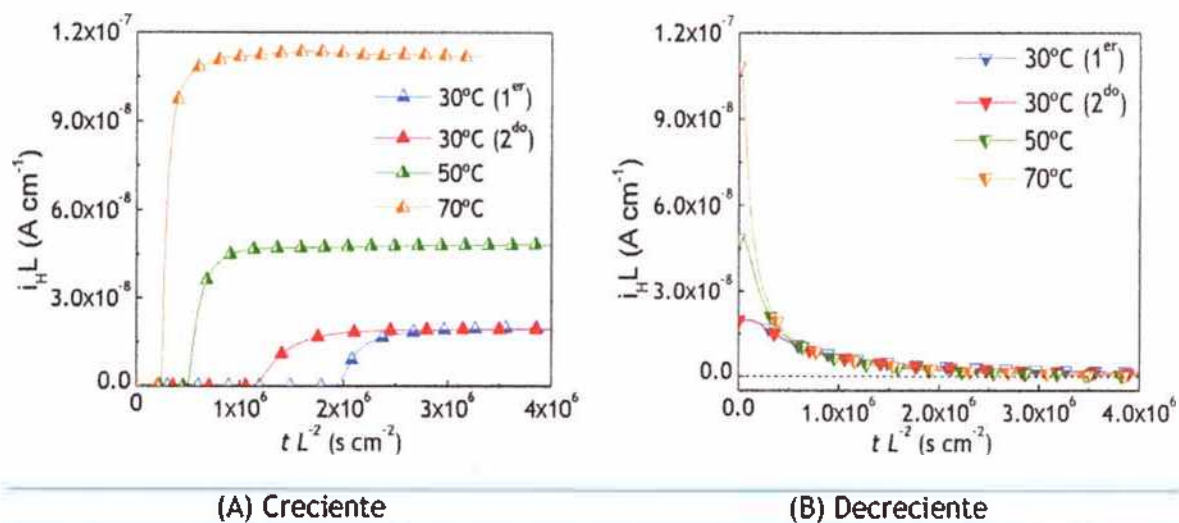


Figura 4.13. Transitorios de permeación de hidrógeno. Muestra N° 8, % ϵ_p :11,37%

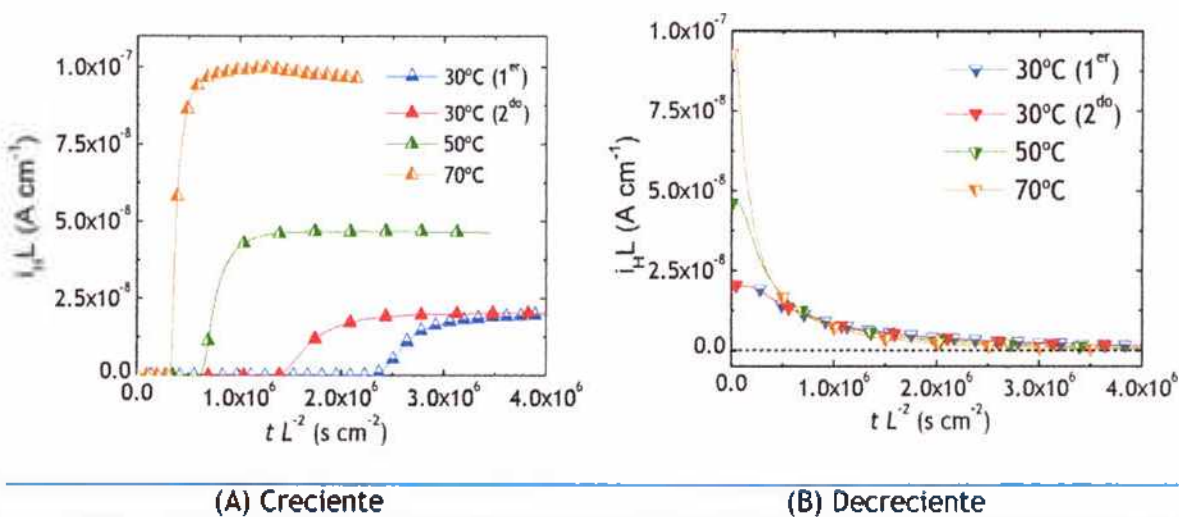


Figura 4.14. Transitorios de permeación de hidrógeno. Muestra N° 9, % ϵ_p :11,37%

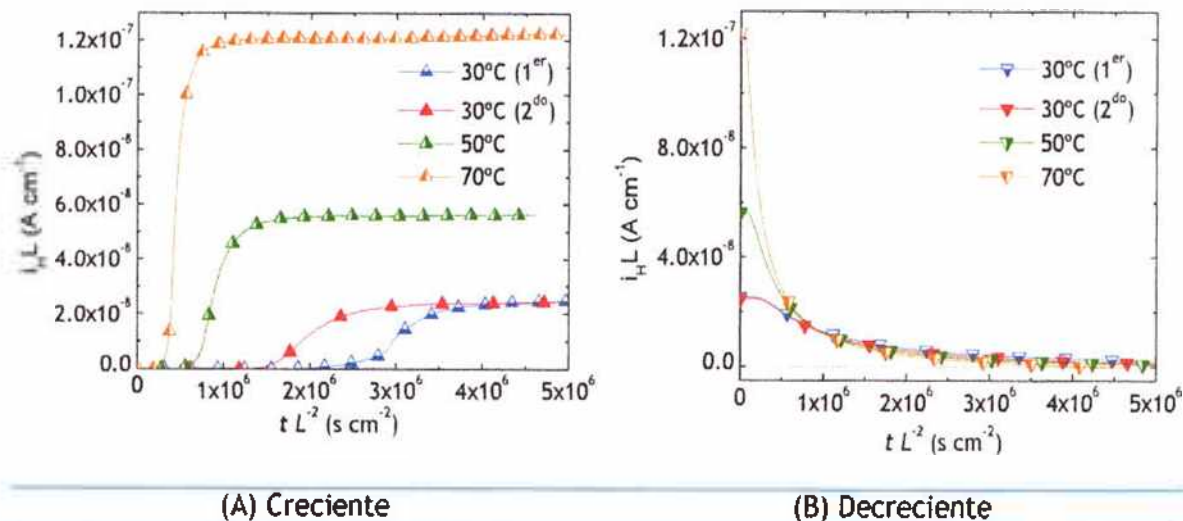


Figura 4.15. Transitorios de permeación de hidrógeno. Muestra N° 10, % ε_p : 23,48%

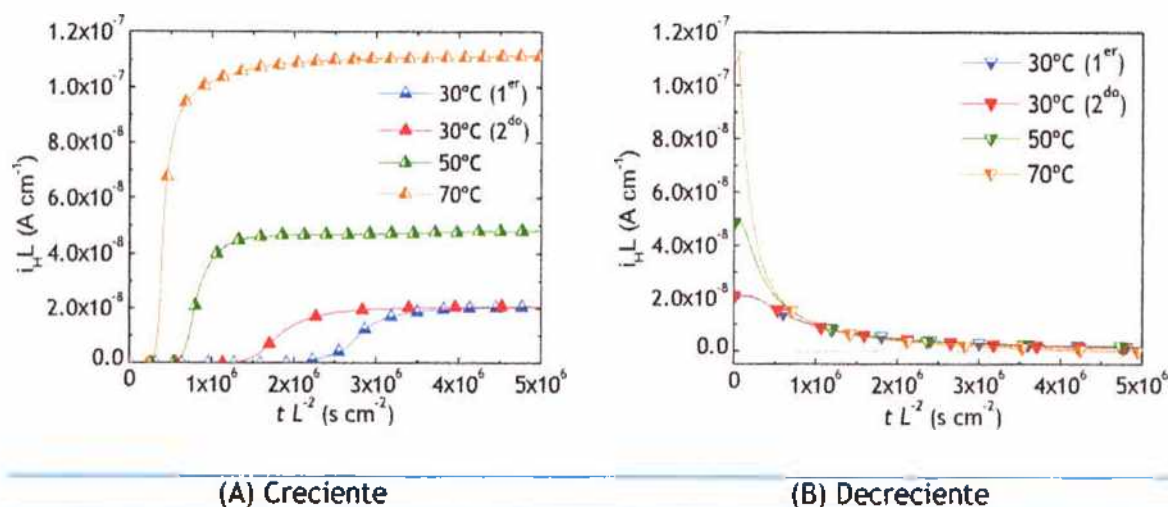


Figura 4.16. Transitorios de permeación de hidrógeno. Muestra N° 11, % ε_p : 23,48%

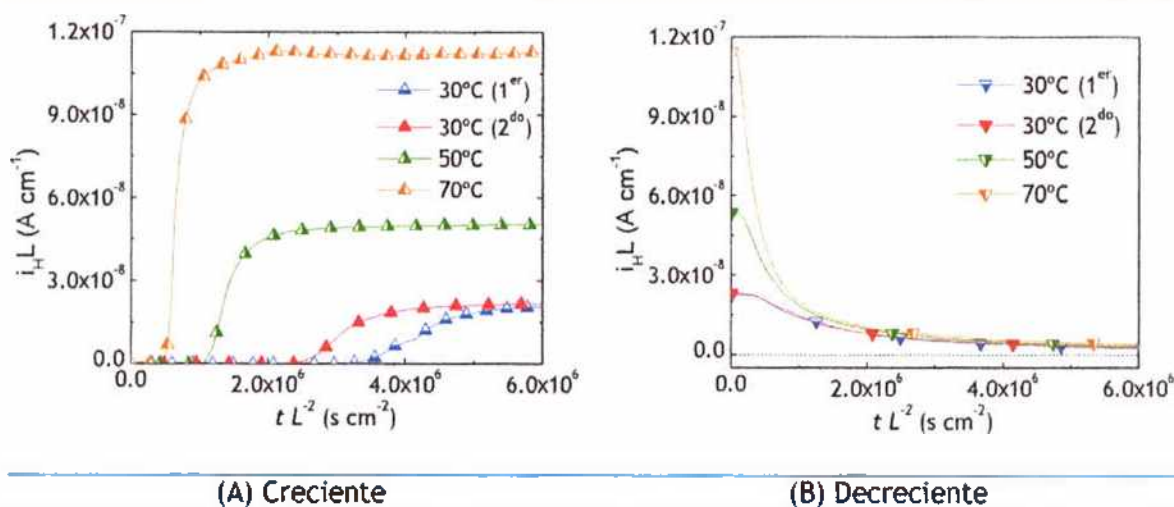
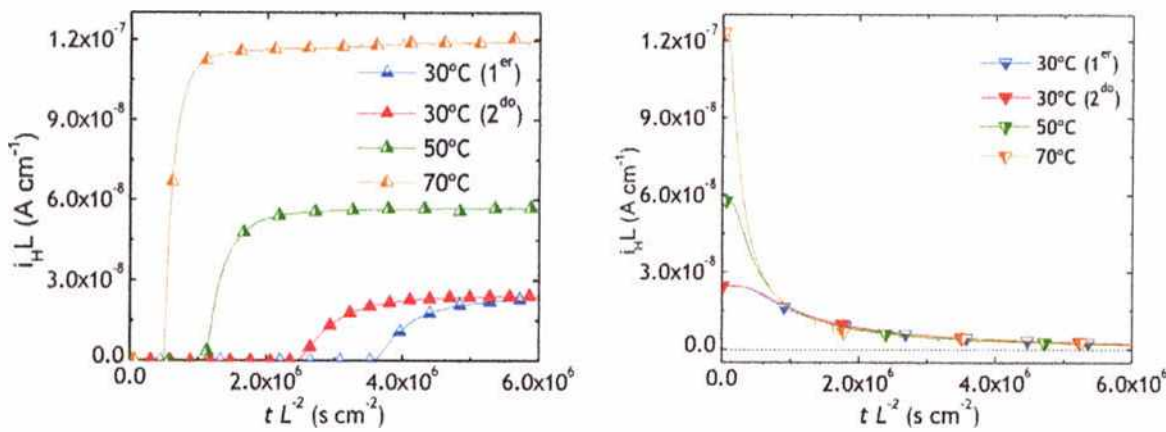
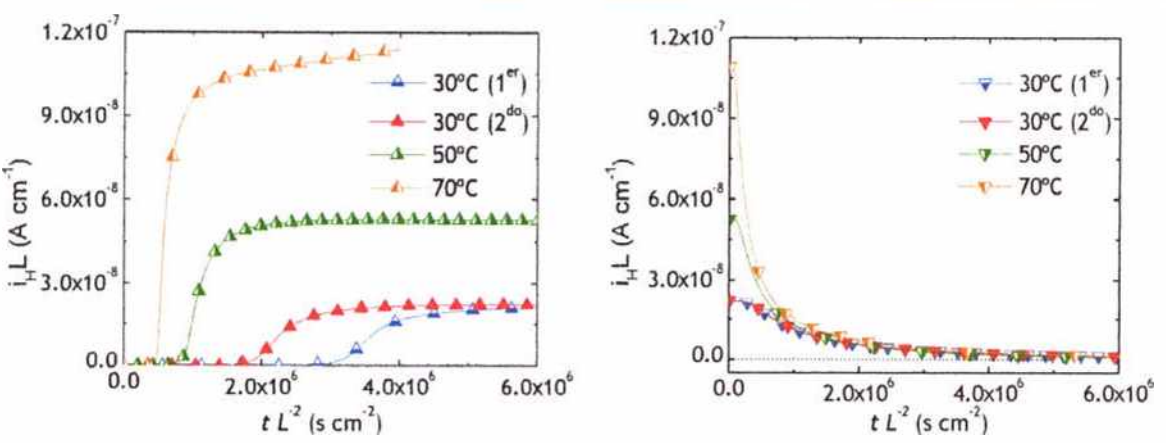


Figura 4.17. Transitorios de permeación de hidrógeno. Muestra N° 12, % ε_p : 41,45%



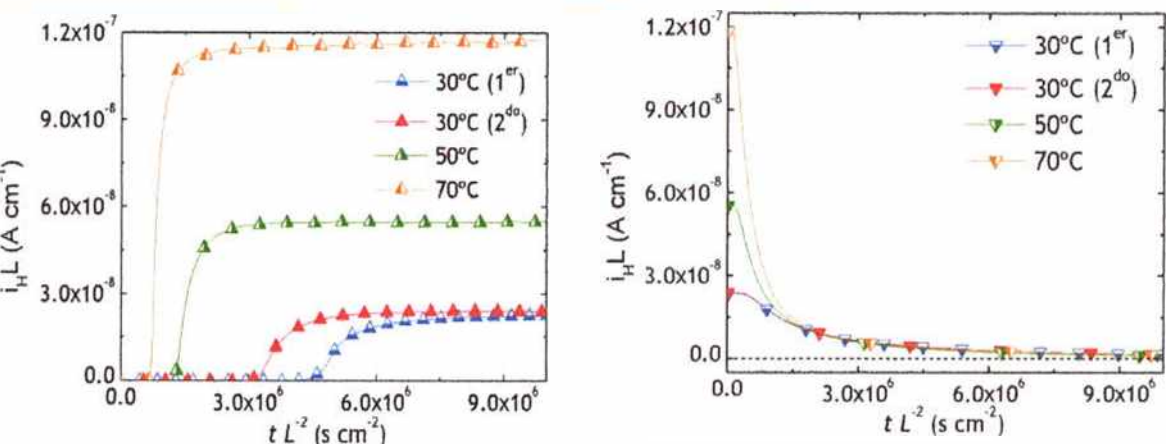
(A) Creciente (B) Decreciente

Figura 4.18. Transitorios de permeación de hidrógeno. Muestra N° 13, %ε_p:43,87%



(A) Creciente (B) Decreciente

Figura 4.19. Transitorios de permeación de hidrógeno. Muestra N° 14, %ε_p:45,75%



(A) Creciente (B) Decreciente

Figura 4.20. Transitorios de permeación de hidrógeno. Muestra N° 15, %ε_p:66,24%

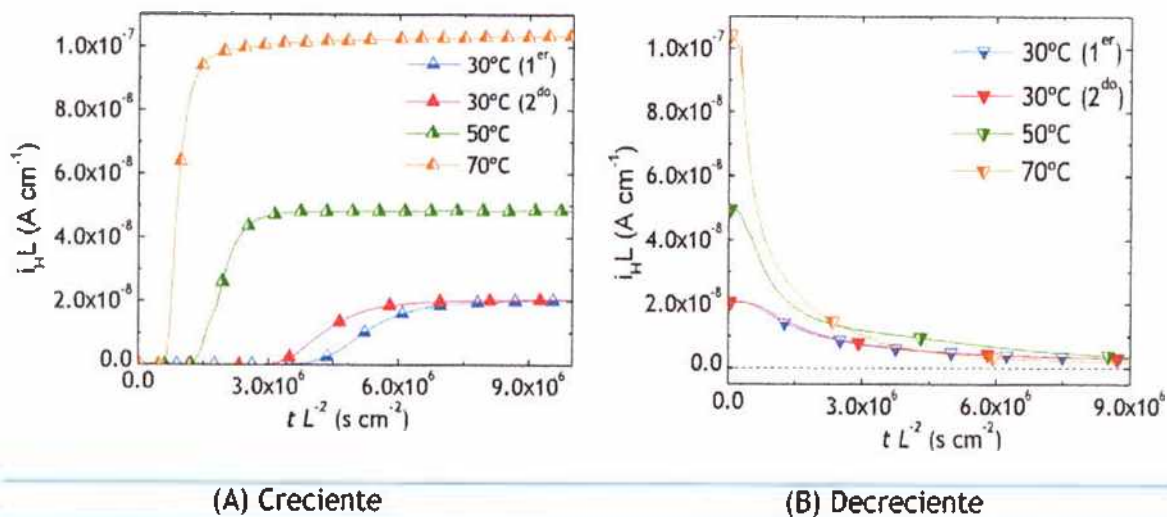


Figura 4.21. Transitorios de permeación de hidrógeno. Muestra N° 16, % ε_p :69,46%

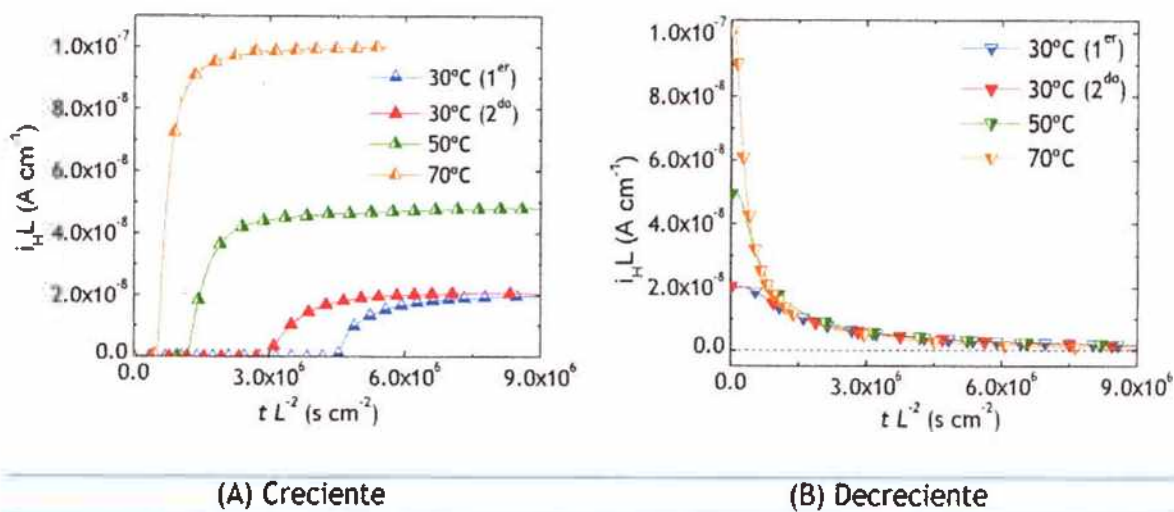


Figura 4.22. Transitorios de permeación de hidrógeno. Muestra N° 17, % ε_p :69,98%

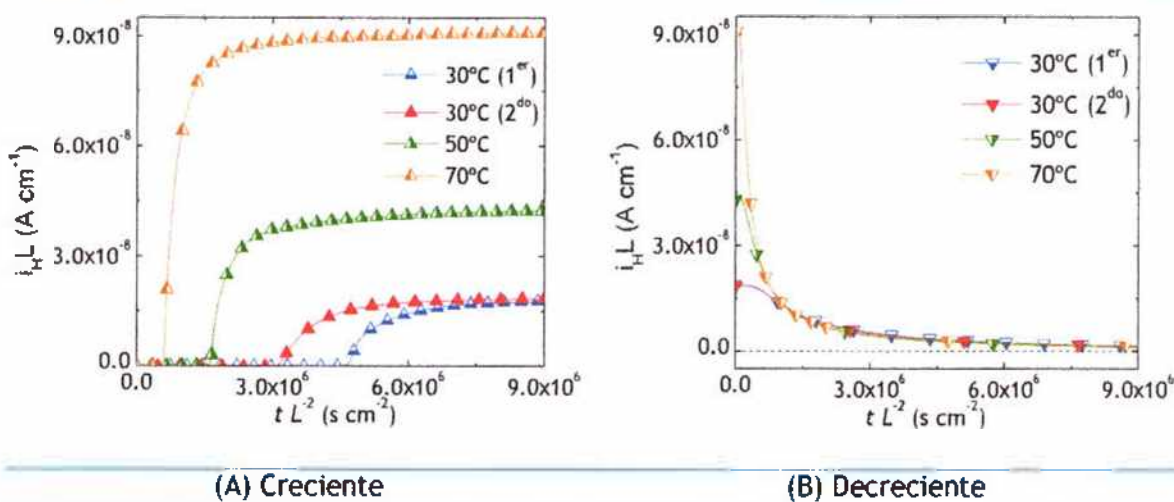


Figura 4.23. Transitorios de permeación de hidrógeno. Muestra N° 18, % ε_p :75,50%

Los valores del coeficiente de difusión aparente D_{ap} ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$) calculados por el método del *tiempo tangente* o del *time-lag* y el coeficiente de permeación ϕ ($\text{mol}_H \text{cm}^{-1} \text{s}^{-1} \text{atm}^{-1/2}$) obtenidos a partir de las curvas de las figuras 4.9-4.23 (A y B), para el material deformado plásticamente, se indican en la tabla 4.7, que se presenta a continuación.

Tabla 4.7. Valores de ϕ_p^b ($\text{mol}_H \text{cm}^{-1} \text{s}^{-1} \text{atm}^{-1/2}$) y D_{ap} ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$), para muestras del acero API 5L X60 en la condición LF, con diferente porcentaje de reducción de espesor.

N° de Muestra	Temperatura (°C)	ϕ_p^b	Transitorio Creciente		Transitorio Decreciente	
			$D_{ap,tang}$	$D_{ap,lag}$	$D_{ap,tang}$	$D_{ap,lag}$
4	30, 1 ^{er}	2,02E-13	1,03E-07	3,06E-07	1,01E-06	6,00E-07
	30, 2 ^{do}	1,98E-13	1,92E-07	4,72E-07	8,95E-07	5,85E-07
	50	4,62E-13	4,24E-07	1,08E-06	2,32E-06	1,21E-06
	70	9,93E-13	8,41E-07	2,09E-06	5,01E-06	2,48E-06
5	30, 1 ^{er}	2,07E-13	9,65E-08	2,82E-07	8,67E-07	4,82E-07
	30, 2 ^{do}	2,07E-13	1,75E-07	4,26E-07	9,88E-07	5,47E-07
	50	4,80E-13	3,91E-07	9,76E-07	2,22E-06	1,02E-06
	70	1,02E-12	7,91E-07	2,00E-06	4,75E-06	2,27E-06
6	30, 1 ^{er}	1,91E-13	4,15E-08	1,27E-07	3,58E-07	2,61E-07
	30, 2 ^{do}	2,02E-13	7,23E-08	1,83E-07	3,89E-07	2,42E-07
	50	4,84E-13	1,75E-07	4,36E-07	8,89E-07	5,69E-07
	70	9,96E-13	3,07E-07	8,18E-07	2,24E-06	9,86E-07
7	30, 1 ^{er}	2,01E-13	5,27E-08	1,40E-07	4,02E-07	2,45E-07
	30, 2 ^{do}	1,99E-13	8,55E-08	2,05E-07	5,26E-07	2,73E-07
	50	4,83E-13	2,06E-07	4,99E-07	1,07E-06	6,58E-07
	70	1,25E-12	3,57E-07	8,19E-07	2,65E-06	1,14E-06
8	30, 1 ^{er}	2,08E-13	2,60E-08	7,59E-08	3,19E-07	1,21E-07
	30, 2 ^{do}	2,03E-13	4,40E-08	1,14E-07	3,15E-07	1,43E-07
	50	5,04E-13	1,04E-07	2,55E-07	8,67E-07	3,22E-07
	70	1,14E-12	2,25E-07	5,18E-07	2,34E-06	5,59E-07
9	30, 1 ^{er}	2,04E-13	2,14E-08	6,13E-08	1,83E-07	1,27E-07
	30, 2 ^{do}	2,11E-13	3,57E-08	9,33E-08	2,61E-07	1,19E-07
	50	4,80E-13	7,94E-08	2,08E-07	5,83E-07	2,39E-07
	70	9,70E-13	1,55E-07	4,64E-07	1,32E-06	4,53E-07

N° de Muestra	Temperatura (°C)	ϕ_p^b	Transitorio Creciente		Transitorio Decreciente	
			$D_{ap,tang}$	$D_{ap,lag}$	$D_{ap,tang}$	$D_{ap,lag}$
10	30, 1 ^{er}	2,60E-13	1,85E-08	5,35E-08	1,86E-07	8,97E-08
	30, 2 ^{do}	2,57E-13	3,27E-08	7,96E-08	2,04E-07	1,03E-07
	50	5,84E-13	7,19E-08	1,75E-07	4,66E-07	2,00E-07
	70	1,27E-12	1,41E-07	3,44E-07	9,83E-07	3,81E-07
11	30, 1 ^{er}	2,17E-13	2,05E-08	5,79E-08	2,21E-07	9,77E-08
	30, 2 ^{do}	2,17E-13	3,48E-08	8,64E-08	2,25E-07	1,08E-07
	50	5,02E-13	7,73E-08	1,85E-07	5,11E-07	1,60E-07
	70	1,15E-12	1,52E-07	3,06E-07	1,12E-06	4,05E-07
12	30, 1 ^{er}	2,35E-13	1,45E-08	3,77E-08	1,41E-07	5,11E-08
	30, 2 ^{do}	2,39E-13	1,96E-08	4,65E-08	1,68E-07	5,04E-08
	50	5,55E-13	4,66E-08	8,15E-08	3,73E-07	7,75E-08
	70	1,19E-12	9,43E-08	2,30E-07	6,18E-07	1,53E-07
13	30, 1 ^{er}	2,55E-13	1,42E-08	3,83E-08	1,43E-07	5,95E-08
	30, 2 ^{do}	2,55E-13	2,05E-08	5,38E-08	1,35E-07	5,88E-08
	50	5,97E-13	4,62E-08	1,15E-07	3,35E-07	1,43E-07
	70	1,27E-12	1,10E-07	2,36E-07	5,99E-07	2,23E-07
14	30, 1 ^{er}	2,29E-13	1,65E-08	4,34E-08	1,85E-07	8,50E-08
	30, 2 ^{do}	2,32E-13	2,74E-08	6,92E-08	1,84E-07	8,45E-08
	50	5,45E-13	5,80E-08	1,42E-07	4,16E-07	1,77E-07
	70	1,13E-12	1,07E-07	2,31E-07	7,89E-07	2,56E-07
15	30, 1 ^{er}	2,42E-13	1,10E-08	3,01E-08	1,17E-07	4,64E-08
	30, 2 ^{do}	2,49E-13	1,57E-08	4,29E-08	1,20E-07	5,00E-08
	50	5,73E-13	4,43E-08	9,82E-08	2,50E-07	1,11E-07
	70	1,22E-12	7,44E-08	1,73E-07	3,87E-07	1,61E-07
16	30, 1 ^{er}	2,15E-13	1,21E-08	3,03E-08	1,43E-07	2,71E-08
	30, 2 ^{do}	2,14E-13	1,53E-08	3,71E-08	1,05E-07	2,66E-08
	50	5,09E-13	3,70E-08	8,38E-08	2,06E-07	6,06E-08
	70	1,08E-12	7,92E-08	1,56E-07	2,09E-07	1,12E-07
17	30, 1 ^{er}	2,09E-13	1,13E-08	3,16E-08	1,25E-07	4,81E-08
	30, 2 ^{do}	2,11E-13	1,73E-08	4,59E-08	1,22E-07	5,02E-08
	50	5,12E-13	4,29E-08	8,56E-08	2,69E-07	9,02E-08
	70	1,04E-12	9,57E-08	1,93E-07	5,68E-07	2,34E-07

Nº de Muestra	Temperatura (°C)	ϕ_p^b	Transitorio Creciente		Transitorio Decreciente	
			$D_{ap,tang}$	$D_{ap,lag}$	$D_{ap,tang}$	$D_{ap,lag}$
18	30, 1 ^{er}	1,91E-13	1,10E-08	3,02E-08	1,16E-07	4,18E-08
	30, 2 ^{do}	1,96E-13	1,62E-08	4,05E-08	1,41E-07	4,72E-08
	50	4,47E-13	3,17E-08	7,12E-08	2,97E-07	1,05E-07
	70	9,42E-13	8,71E-08	1,65E-07	5,81E-07	1,82E-07

^b El coeficiente de permeación ϕ_p corresponde al valor promedio entre el coeficiente calculado para el transitorio creciente y el respectivo del transitorio decreciente.

De las tablas 4.6 y 4.7, se puede observar que el coeficiente de permeación no es una variable dependiente del estado de deformación plástica por laminación en frío, en la que se encuentre este acero API 5L X60. Los valores son prácticamente los mismos para todas las muestras tanto en la condición CE como en la condición LF, para una misma temperatura de ensayo. En la figura 4.24 (A y B), se muestra un gráfico tipo Arrhenius de ϕ en escala logarítmica en función de la inversa de la temperatura. El ϕ graficado, corresponde al valor promedio entre el transitorio creciente y decreciente, que se indica en las tablas 4.6 y 4.7 para cada muestra. Se compararon los resultados obtenidos con lo reportado por: Kurnick y Johnson para el caso de un hierro “Ferrovac E” en la condición de entrega, recocido y laminado, según la ecuación 4.2 [93].

$$\phi = 2,6 \times 10^{17} e^{\left(\frac{-8500 \text{ cal/mol}}{RT}\right)} \times \text{atom}_H \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1/2} \tag{4.2}$$

Por Riecke, para un hierro puro, hierro α laminado en frío con el 80% de deformación plástica, e hierro α recristalizado según la ecuación 4.3 [10].

$$\phi = 2,57 \times 10^{-7} e^{\left(\frac{-34,32 \text{ kJ/mol}}{RT}\right)} \times \text{mol}_H \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1/2} \tag{4.3}$$

Y por Miller y col. quienes estudiaron un hierro α Armco de 0,017 %C, según ecuación 4.4 [100].

$$\phi = 5,55 \times 10^{-9} \times p^{1/2} e^{\left(\frac{-8095 \text{ cal/mol}}{RT}\right)} \times \text{mol}_H \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{torr}^{-1/2} \tag{4.4}$$

Como se había previsto, en el gráfico también se evidencia que el ϕ se mantiene en valores del mismo orden de magnitud y muy próximos, independiente de la condición de deformación plástica del material, para una misma temperatura. La mayor similitud en los valores obtenidos en este trabajo fue con lo reportado por Miller y col [100].

En la tabla 4.8, se calculó un coeficiente de permeación promedio (ϕ_{pp}) y la desviación estándar muestral, del coeficiente de permeación (ϕ_p) de las tablas 4.6 y 4.7, para cada temperatura de ensayo.

Tabla 4.8. Coeficiente de permeación promedio ϕ_{pp} y desviación estándar de ϕ_p .

Temperatura (°C)	ϕ_{pp} (mol _H cm ⁻¹ s ⁻¹ atm ^{1/2})	Desviación Estándar Muestral
30, 1 ^{er}	2,16E-13	2,11E-14
30, 2 ^{do}	2,18E-13	2,09E-14
50	5,10E-13	4,85E-14
70	1,09E-12	1,21E-13

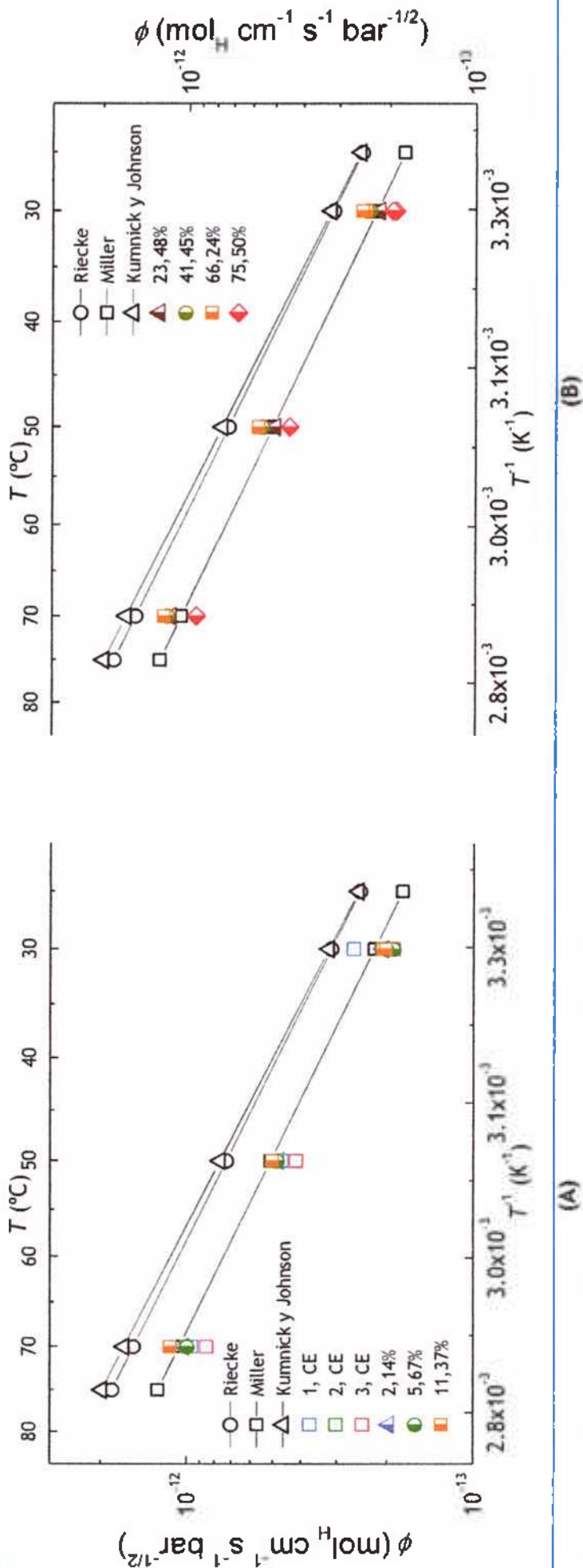


Figura 4.24. Gráfico tipo Arrhenius, para comparar los valores obtenidos de todas las muestras con trabajos reportados por: Kumnick y Johnson [93], Riecke [10] y Miller y col. [100]. (A) Son las muestras sin deformación plástica (CE) y de baja deformación (LF). (B) Son las muestras con los mayores porcentajes de reducción de espesor (LF).

Otra observación importante, a partir de los resultados indicados en las tablas 4.6 y 4.7, es que para una misma condición CE o LF y para una misma temperatura, el valor del coeficiente de difusión aparente D_{ap} depende del método de cálculo. En general se observó que los menores valores de D_{ap} son los calculados a partir del método del *tiempo tangente* para los transitorios de crecimiento. Por el contrario, los mayores valores de D_{ap} son los calculados a partir del método del *tiempo tangente* a partir de los transitorios decrecientes. Los valores de D_{ap} calculados por el método del *time-lag* tienden a ser muy similares tanto para el transitorio creciente como para el decreciente, y son intermedios con respecto a los valores extremos calculados por el método del *tiempo tangente*. El comportamiento del D_{ap} calculado con el *time-lag* está de acuerdo con las predicciones de McNabb y Foster expuestas en la sección 2.6. Esto es, independientemente de que las trampas sean débiles o fuertes, se cumple que el *time-lag* obtenido del transitorio de crecimiento coincide, dentro de la banda de dispersión de los resultados con el obtenido del transitorio de decaimiento. Esta observación se ilustra en la figura 4.25. A su vez, también se observó que para un mismo grado de deformación el D_{ap} aumenta con el incremento de la temperatura y solamente para las muestras deformadas plásticamente hay un aumento de D_{ap} significativo, en el segundo transitorio creciente a 30°C.

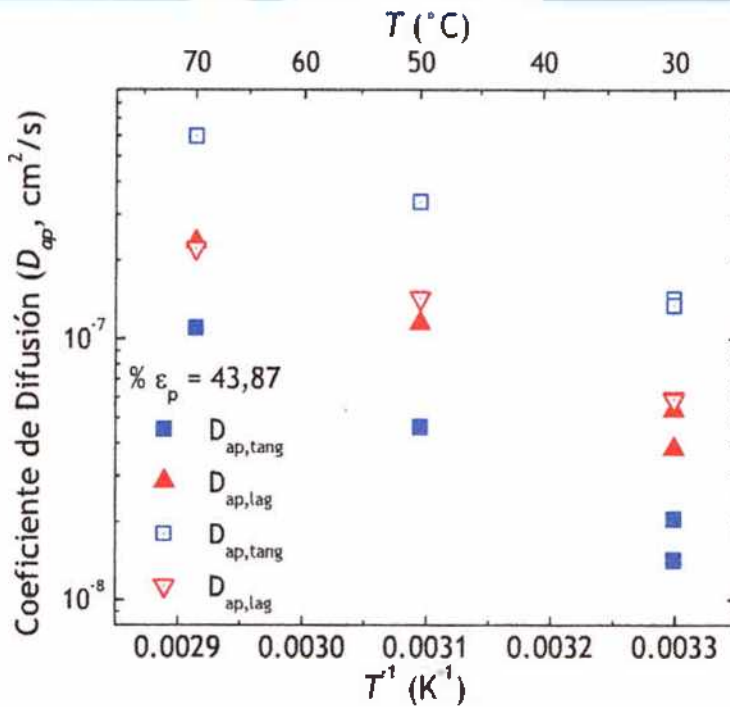


Figura 4.25. D_{ap} , calculado por los dos métodos: *time-lag* y *tiempo tangente*, para la muestra N° 13, que tiene una deformación del 43,87%. Los símbolos llenos corresponden a los transitorios crecientes y los vacíos a los decrecientes.

4.4.1.2. Dependencia del coeficiente de difusión D_{ap} con la deformación

De la tabla 4.7, se observó que a una misma temperatura el D_{ap} tiene la tendencia a disminuir en la medida que el grado de deformación aumenta. Este comportamiento también fue indicado en el trabajo de Dietzel y colaboradores [101]. En las figuras 4.26 (A-B), 4.27 (A-B), se muestra la variación del D_{ap} calculado por los métodos del *tiempo tangente* y del *time-lag*, en función de ε_p . Para que la escala de deformación fuese logarítmica se le ha puesto al material en la condición CE ($\varepsilon_p = 0\%$) un valor ficticio de $\varepsilon_p = 1\%$. Los otros valores de ε_p sí corresponden a los porcentajes de deformación reales.

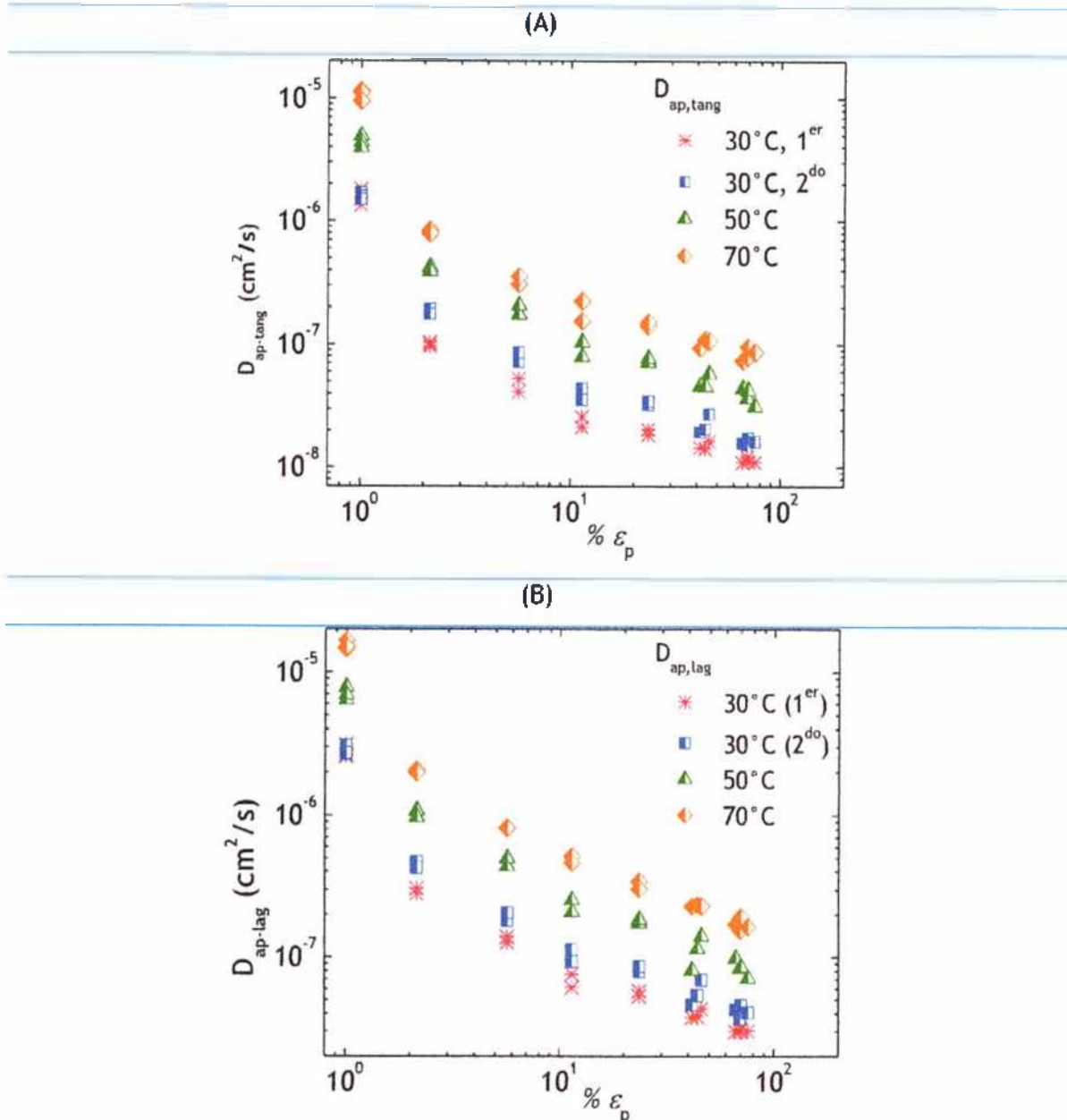


Figura 4.26. Variación del D_{ap} con ε_p , calculados para los transitorios crecientes. A) Método del *tiempo tangente*. B) Método del *time-lag*.

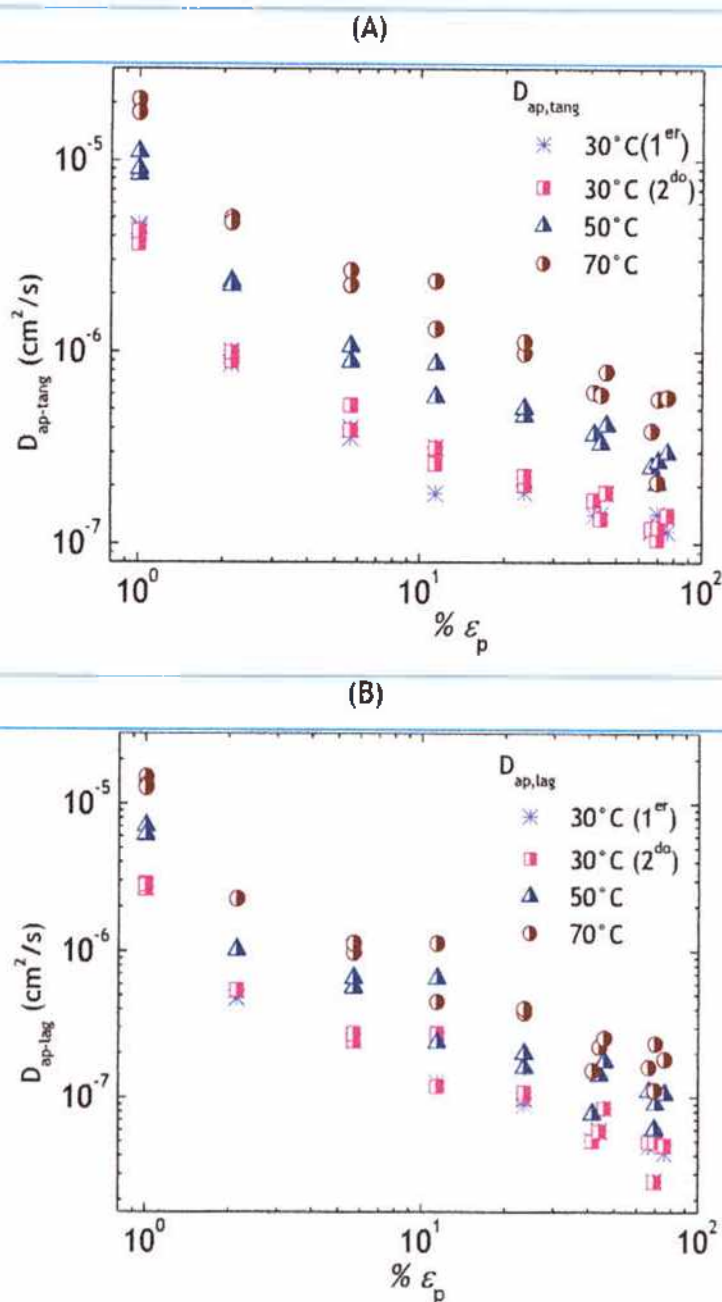


Figura 4.27. Variación del D_{ap} con ϵ_p , calculados para los transitorios decrecientes. A) Método del tiempo tangente. B) Método del time-lag.

4.4.1.3. Energías de activación (E_a)

La figura 4.25, es un gráfico tipo Arrhenius, a partir del cual se puede obtener el valor de la energía de activación de un sitio trampa (E_a), siendo ésta la energía necesaria para que el hidrógeno atómico salga de una trampa y salte a un sitio INR.

Esta forma de calcular la energía de activación es en realidad un valor promedio porque si se considera la existencia de varios tipos de trampa, el método de cálculo no permite discriminar la energía de cada una de ellas, también es un valor aproximado porque el cálculo se basa en la validez de la ecuación de Oriani [31], donde $D_{ap} = D_L / (1 + KN)$, o bien $D_{ap} \approx D_L / KN$, si $KN \gg 1$. La ecuación anterior del D_{ap} tiene validez si se cumple la

hipótesis del equilibrio local de Oriani y que las trampas sean del tipo reversible y débiles o sea que $\theta_T \ll 1$. En estas ecuaciones N es la densidad de sitios trampa y K es la constante de equilibrio de la reacción de atrapamiento $(H - L) + X = L + (H - X)$, a su vez en esta ecuación X es un sitio trampa y L es un sitio intersticial normal de la red.

La dependencia con la temperatura del coeficiente de difusión en una red libre de defectos (D_L) y de la constante de equilibrio es: $D_L = D_{0,L} e^{-\frac{E_D}{RT}}$ y $K = e^{\frac{\Delta S^\circ}{R}} e^{-\frac{\Delta H^\circ}{RT}}$, donde se cumple que la barrera de energía ($E_{barrera}$) es igual a la barrera para la difusión entre intersticios normales (E_D) y la energía de unión (E_b) es igual a la diferencia de entalpía $-\Delta H^\circ$. De esta forma se llega a la ecuación 4.5, por medio de la cual se calcula la energía de activación con la pendiente del gráfico $\ln D_{ap}$ vs $1/T$.

$$\ln D_{ap} = \ln D_{0,L} - \ln N - \frac{(E_D + E_b)}{RT} \quad (4.5)$$

Donde $D_{0,L} = 5,12 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ [10] y R es la constante de los gases. La energía de activación (E_a) es por lo tanto aproximadamente igual a: $|E_a| \approx |E_D| + |E_b|$.

En la tabla 4.9 se presentan las energías de activación (E_a) para todas las muestras en la condición CE y LF. Estas energías se calcularon promediando los valores para el transitorio creciente y el decreciente resultantes de acuerdo al método de cálculo empleado para determinar D_{ap} . También se indica en ella la desviación estándar.

Tabla 4.9. E_a promedio y desviación estándar muestral.

N° de Muestra	Método del <i>time-lag</i>		Método del <i>tiempo tangente</i>	
	E_a (kJ/mol)	Desviación Estándar (kJ/mol)	E_a (kJ/mol)	Desviación Estándar (kJ/mol)
1	37,16	0,66	37,56	4,64
2	35,19	2,48	38,63	5,73
3	35,43	3,00	35,97	7,38
4	34,07	4,78	37,60	2,40
5	34,96	4,73	37,46	3,07
6	34,30	3,80	38,31	0,06
7	33,90	1,74	37,29	0,20
8	34,64	4,08	42,13	1,06
9	33,69	8,03	38,36	0,70
10	33,01	4,71	36,64	2,37
11	30,41	2,90	36,47	2,37
12	29,37	8,91	34,13	4,92
13	32,62	4,50	36,16	5,76
14	28,19	5,20	33,57	2,89
15	30,81	5,47	32,44	8,92
16	32,40	1,81	25,43	18,21
17	33,74	1,49	37,39	6,53
18	31,93	1,40	36,37	4,88

4.4.2. Ensayos de permeación con tensiones de tracción

En esta sección se muestran las curvas experimentales obtenidas a partir de los ensayos realizados en el equipo de tensión-permeación, que fue construido. Dos probetas fueron ensayadas, a las que se les denominó 1TP y 2TP, a cada una de ellas se les realizó el mismo principio de ensayo y a una única temperatura de 30°C, según lo explicado en el capítulo N°3, *Procedimiento Experimental*. A la probeta 2TP se le pudo aplicar valores de tensión mayores que a 1TP. La razón de lo anterior se debe a que en este ensayo es muy importante que la corriente en el estado estacionario se registre con el mínimo ruido o

minima oscilación. Al parecer, el deterioro superficial que sufren las muestras con los ensayos que son relativamente largos, inducen corrientes en estado estacionario no muy definidas. Luego de realizar un ensayo con una tensión de 79 MPa en la probeta 1TP no se registraron curvas de permeación posteriores buenas, porque tenían mucho ruido o irregularidad en el estado estacionario, lo que dificultaba determinar un valor de coeficiente de permeación (ϕ) con la mayor exactitud posible.

Ensayos realizados a la probeta 1TP

En la figura 4.28, se muestran los transitorios de permeación crecientes, obtenidos antes y después de aplicar la carga. Y en la figura 4.29, se muestran los transitorios decrecientes respectivos a los de la figura 4.28.

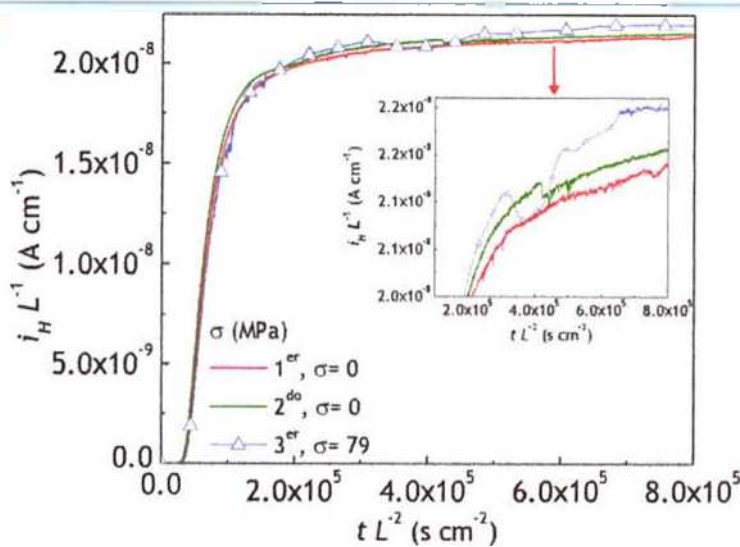


Figura 4.28. Transitorios de permeación crecientes. Muestra 1TP, API 5L X60, condición CE, T= 30°C.

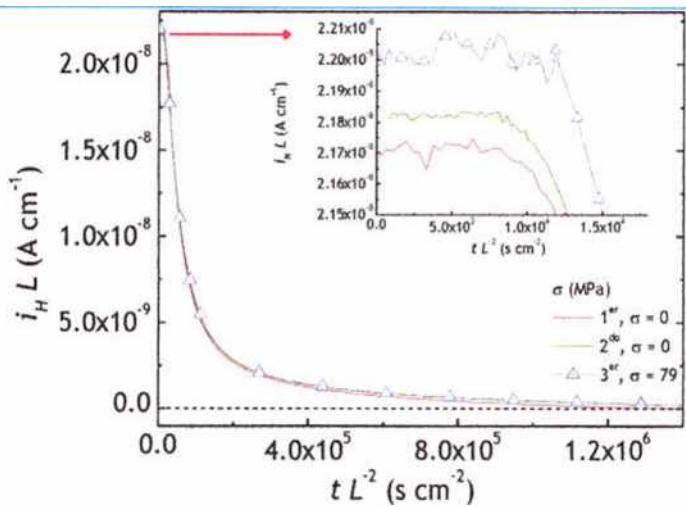


Figura 4.29. Transitorios de permeación decrecientes. Muestra 1TP, API 5L X60, condición CE, T= 30°C.

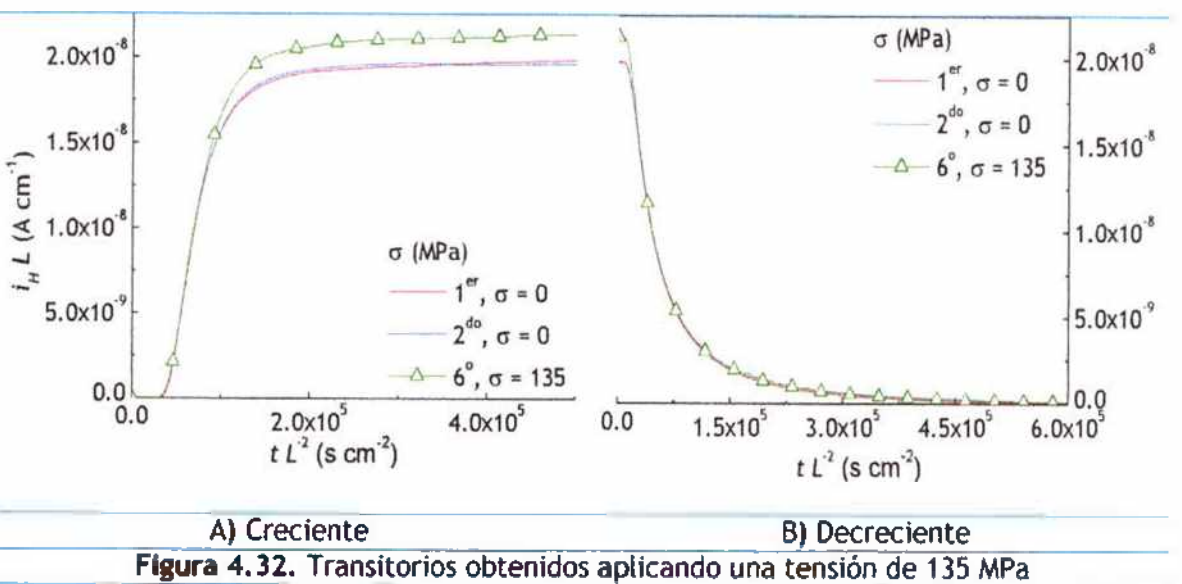
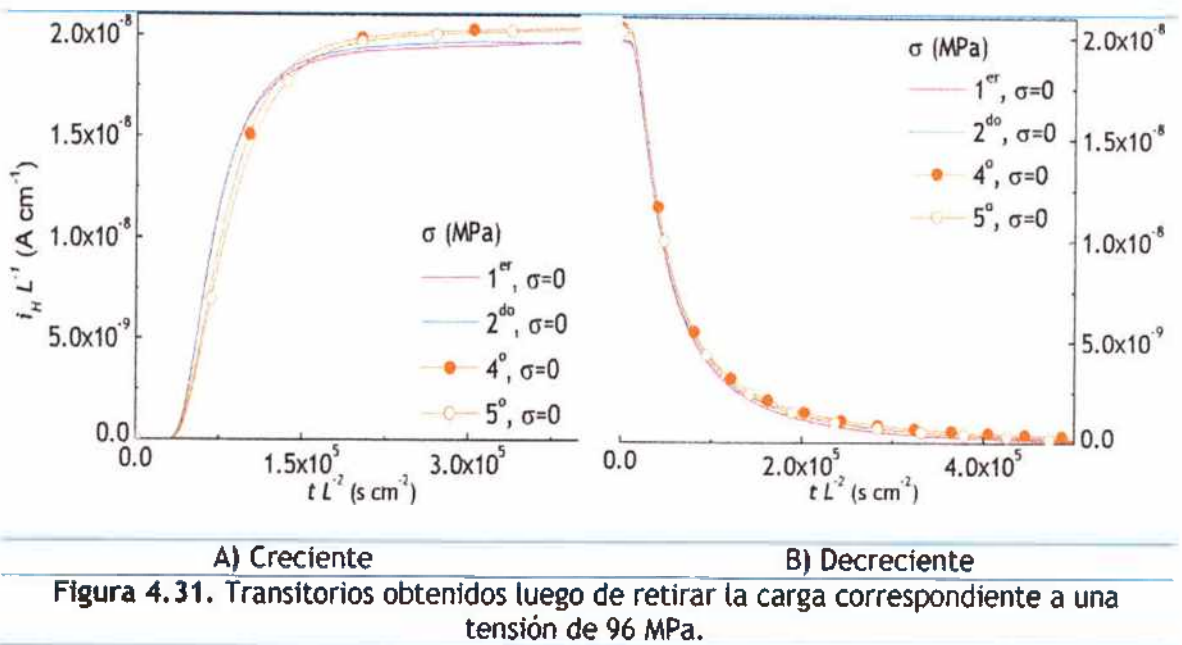
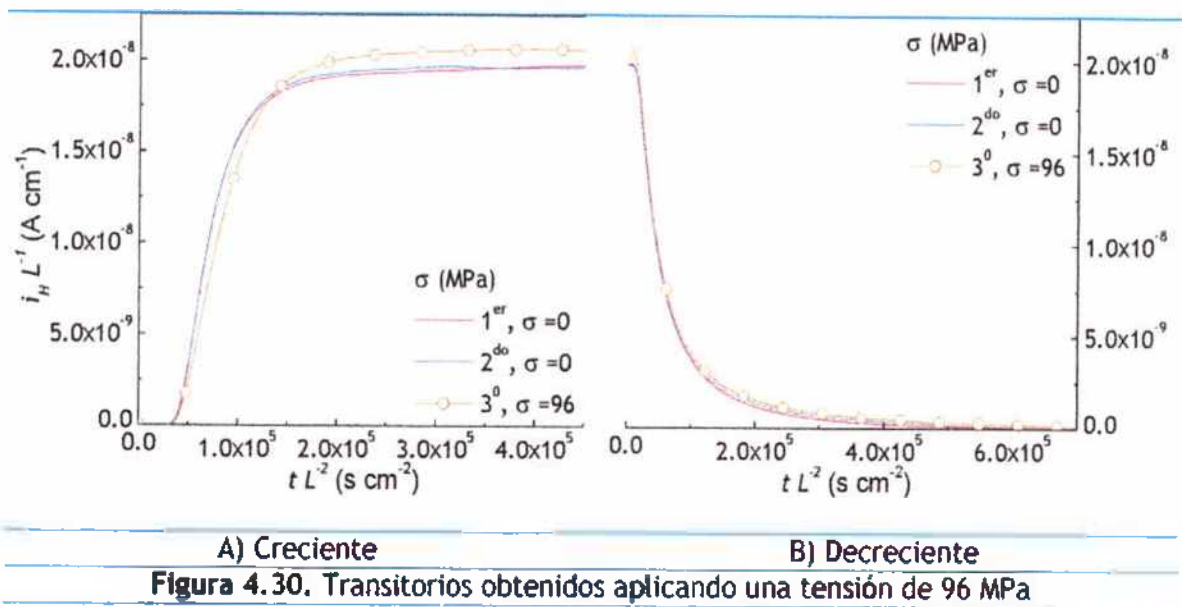
A partir de los transitorios que se muestran en las figuras 4.28 y 4.29, se calcularon los coeficientes de difusión (D_{ap}) y el coeficiente de permeación promedio entre el transitorio creciente y el respectivo decreciente (ϕ_p). Estos valores se indican en la tabla 4.10.

Tabla 4.10. Valores de ϕ_p ($\text{mol}_H \text{ cm}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ atm}^{-1/2}$) y D_{ap} ($\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$), para la probeta 1TP de acero API 5L X60 en la condición CE.

Probeta	σ (MPa)	ϕ_p	Transitorio Creciente		Transitorio Decreciente	
			$D_{ap,tang}$	$D_{ap,lag}$	$D_{ap,tang}$	$D_{ap,lag}$
1TP	0	2,25E-13	1,35E-06	1,76E-06	4,01E-06	1,44E-06
	0	2,25E-13	1,39E-06	1,93E-06	4,10E-06	1,30E-06
	79	2,28E-13	1,29E-06	1,77E-06	3,67E-06	1,29E-06

Ensayos realizados a la probeta 2TP

En las figuras 4.30, 4.32 y 4.34, se muestran los transitorios crecientes y decrecientes de permeación para la probeta 2TP cuando se monitorea el flujo de hidrógeno que difunde a través de la probeta con una tensión de tracción previamente aplicada y que se mantiene durante el proceso de difusión y desgasado. Además, se muestran los transitorios indicados como 1^{er} y 2^{do} que son los que se realizan sin carga al principio de todo el ensayo, es decir, luego de que la probeta ha sido retirada de la estufa y sin ninguna tensión previa aplicada. En estos gráficos se puede comparar el efecto de la tensión sobre los transitorios. En las figuras 4.31, 4.33 y 4.35, se muestran los transitorios crecientes y decrecientes de permeación una vez eran retiradas las cargas, en estos gráficos se encuentran los mismos transitorios indicados como 1^{er} y 2^{do}, para comparar la respuesta de la probeta una vez que la tensión es retirada.



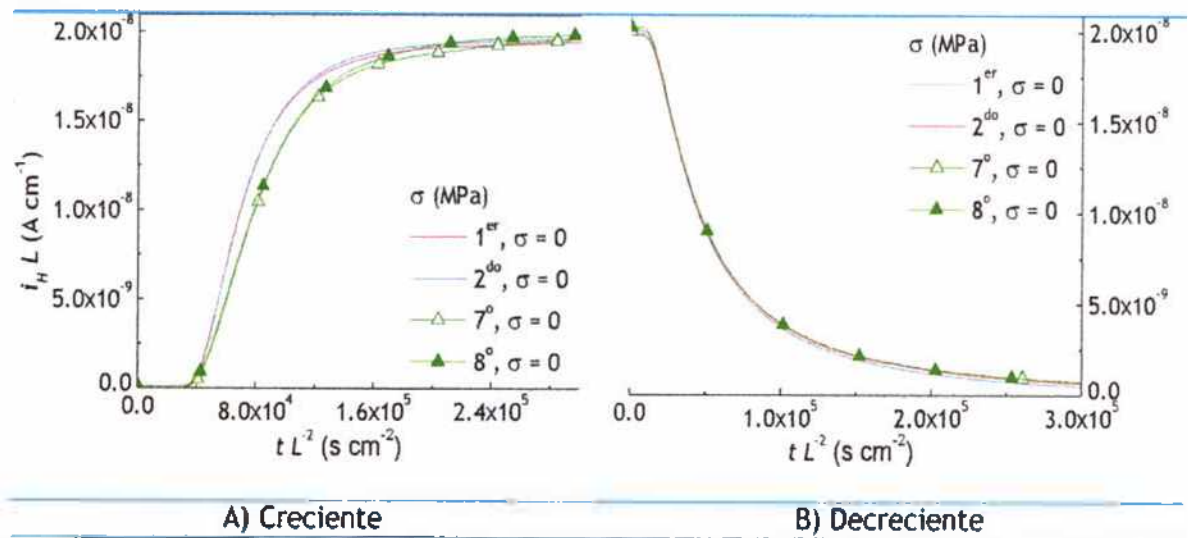


Figura 4.33. Transitorios obtenidos luego de retirar la carga correspondiente a una tensión de 135 MPa

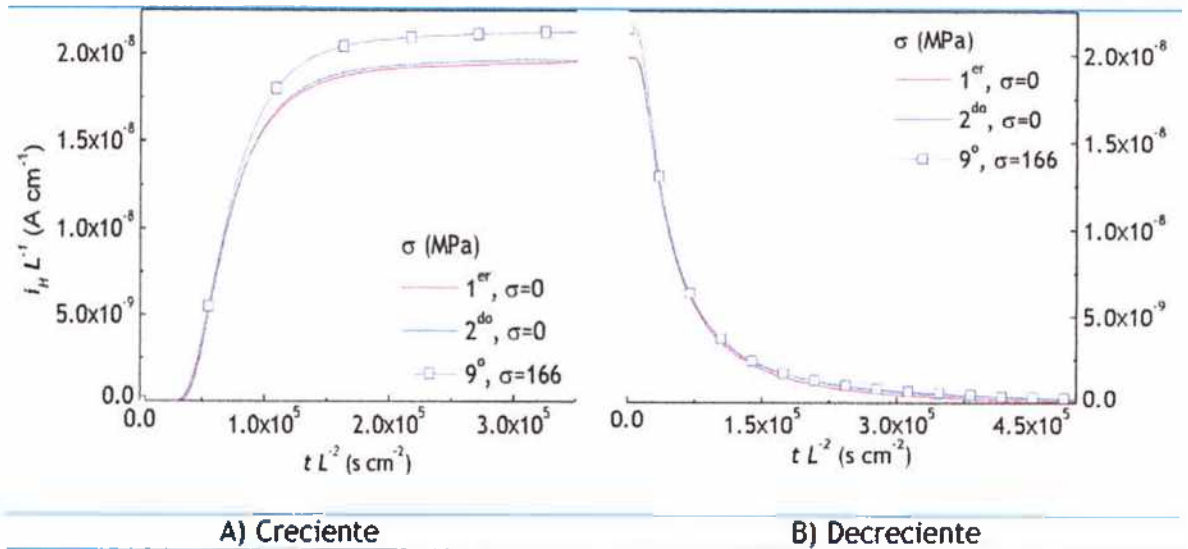


Figura 4.34. Transitorios obtenidos aplicando una tensión de 166 MPa

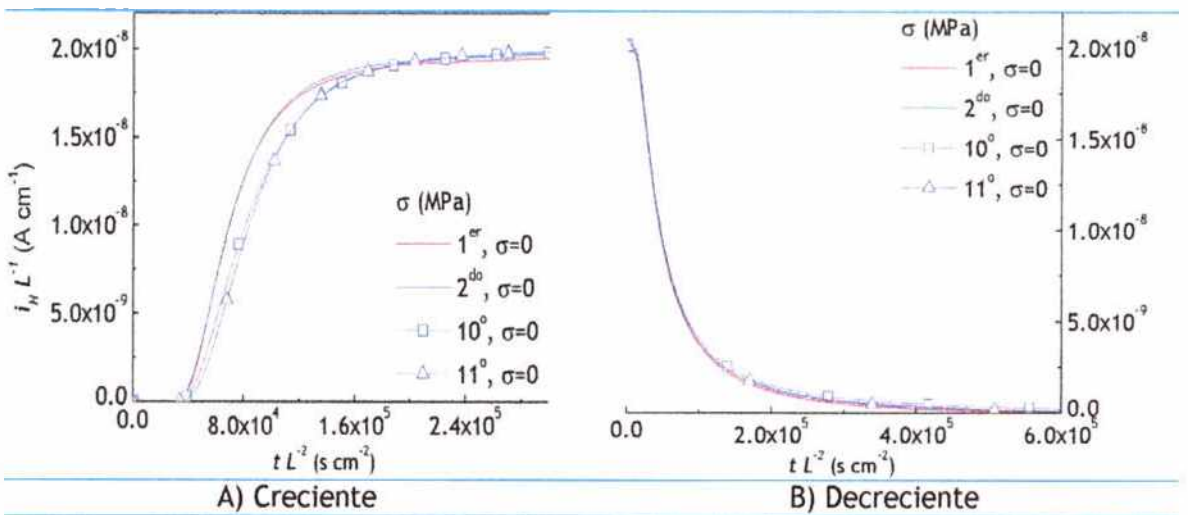


Figura 4.35. Transitorios obtenidos luego de retirar la carga correspondiente a una tensión de 166 MPa.

En la tabla 4.11, se calcularon los coeficientes de difusión (D_{ap}) y el coeficiente de permeación promedio (ϕ_p) entre el transitorio creciente y el respectivo decreciente.

Tabla 4.11. Valores de ϕ_p ($\text{mol}_H \text{ cm}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ atm}^{-1/2}$) y D_{ap} ($\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$), para la probeta 2TP de acero API 5L X60 en la condición CE.

N° de Muestra	σ (MPa)	ϕ_p^b	Transitorio Creciente		Transitorio Decreciente	
			$D_{ap,tang}$	$D_{ap,lag}$	$D_{ap,tang}$	$D_{ap,lag}$
2TP	0, 1 ^{er}	2,06E-13	1,23E-06	2,06E-06	3,92E-06	2,35E-06
	0, 2 ^{do}	2,05E-13	1,25E-06	2,13E-06	4,04E-06	2,21E-06
2TP	96, 3°	2,14E-13	1,20E-06	1,87E-06	3,85E-06	2,10E-06
	0, RC, 4°	2,12E-13	1,21E-06	1,91E-06	3,78E-06	2,07E-06
	0, RC, 5°	2,11E-13	1,20E-06	1,83E-06	3,73E-06	2,22E-06
2TP	135,42, 6°	2,21E-13	1,25E-06	2,02E-06	4,25E-06	2,37E-06
	0, RC, 7°	2,08E-13	1,19E-06	1,78E-06	4,03E-06	2,11E-06
	0, RC, 8°	2,10E-13	1,22E-06	1,81E-06	3,93E-06	2,19E-06
2TP	166, 9°	2,23E-13	1,28E-06	2,08E-06	4,31E-06	2,26E-06
	0, RC, 10°	2,09E-13	1,17E-06	1,80E-06	3,93E-06	2,05E-06
	0, RC, 11°	2,08E-13	1,08E-06	1,78E-06	3,73E-06	2,26E-06

Volumen molar parcial de hidrógeno (V_H)

La relación entre la concentración de hidrógeno en equilibrio en el metal, a una presión definida, en función de la tensión hidrostática se define según la siguiente ecuación [102][103]:

$$\frac{C_\sigma}{C_0} = \exp \frac{V_H \sigma_H}{RT} \quad (4.6)$$

Donde: C_σ es la concentración de hidrógeno en la superficie de entrada de la probeta en presencia de una tensión (σ), C_0 es la concentración de hidrógeno en la superficie de entrada de la probeta en ausencia de tensión, V_H es el volumen molar parcial del hidrógeno en la red metálica, σ_H es la tensión hidrostática, es decir la traza del tensor de tensiones, R es la constante universal de los gases y T la temperatura absoluta.

El flujo de hidrógeno en estado estacionario (J_{Hee}) es directamente proporcional a la concentración de hidrógeno en la superficie de entrada, según la ecuación 4.7.

$$J_{Hee} = \frac{D_L C_0}{L} \quad (4.7)$$

Donde D_L es el coeficiente de difusión de la red libre de defectos, C_0 es la concentración de hidrógeno en la superficie de entrada de la membrana de permeación y L es el espesor de la membrana. Además, el flujo J_{Hee} se relaciona con el coeficiente de permeación ϕ según la ecuación 4.8:

$$\phi = \frac{J_{Hee} \times L}{\sqrt{p_H}} \quad (4.8)$$

De esta forma, al considerar las ecuaciones 4.7, 4.8 y la ley de Sieverts se obtiene la ecuación 4.9 que relaciona ϕ con C_0 .

$$\phi / D_L = C_0 \quad (4.9)$$

Como D_L es constante, al reemplazar la ecuación 4.9 en 4.6 se obtiene la ecuación 4.10 que indica la variación de ϕ en función de la tensión.

$$\left. \begin{array}{l} \phi_\sigma = D_L C_{0,\sigma} \\ \phi_0 = D_L C_0 \end{array} \right\} \frac{\phi_\sigma}{\phi_0} = \exp \frac{V_H \sigma_H}{RT} \quad (4.10)$$

Donde ϕ_σ y $C_{0,\sigma}$, son el coeficiente de permeación y la concentración de hidrógeno en la superficie de entrada respectivamente, bajo un tensión aplicada σ ; ϕ_0 y C_0 son el coeficiente de permeación y la concentración de hidrógeno en la superficie de entrada respectivamente bajo ninguna tensión.

Para el caso de un estado uni-axial de tensión, la tensión hidrostática (σ_H) es 1/3 de la tensión aplicada (σ), es decir $\sigma_H = 1/3\sigma$, así que teniendo en cuenta lo anterior, la ecuación 4.10 puede expresarse como lo indicado en las ecuaciones 4.11 y 4.12.

$$\ln \phi_\sigma = \ln \phi_0 + \left(\frac{V_H}{3RT} \right) \sigma \quad (4.11)$$

$$\ln \phi_\sigma = \ln \phi_0 + m\sigma \quad (4.12)$$

Donde m es la pendiente del gráfico que resulta de la variación del logaritmo del coeficiente de permeación (ϕ_σ) en función de la tensión aplicada (σ). De esta manera, el volumen molar parcial (V_H) se obtiene al determinar la pendiente m .

La figura 4.36 muestra la variación de los valores calculados del coeficiente de permeación de hidrógeno (ϕ_σ) con la tensión aplicada, para las probetas estudiadas. En esta figura se observa una leve tendencia de ϕ_σ a aumentar cuando se incrementa la tensión.

De esta forma, los valores de V_H obtenidos fueron de $1,4 \text{ cm}^3/\text{mol}$ para la probeta N°1 y de $3,0 \text{ cm}^3/\text{mol}$ para la probeta N°2. Estos valores resultan bastante aproximados a lo reportado en la literatura para el hierro y aleaciones base hierro, resultado que se detalla en la sección 6.4 del capítulo de análisis y resultados.

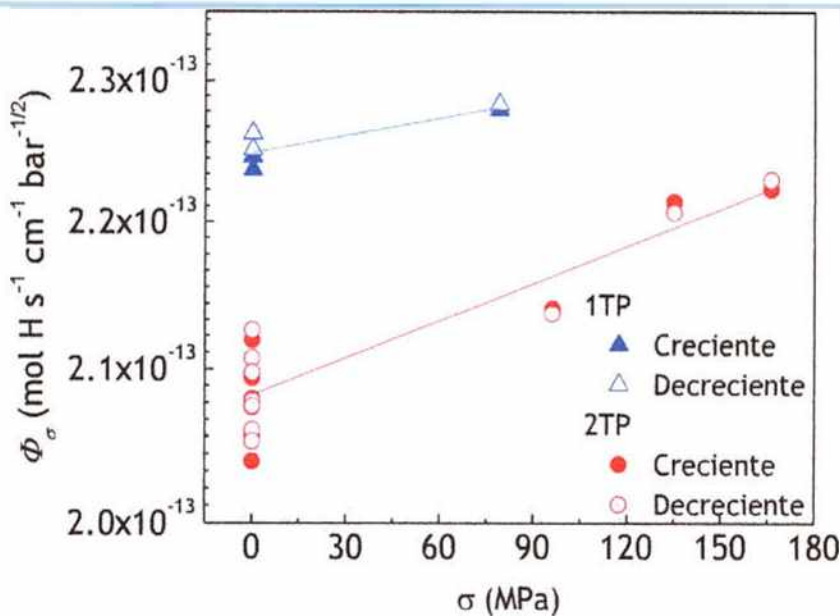


Figura 4.36. Variación de ϕ_σ con la tensión, para las probetas 1TP y 2TP en la condición CE.

Capítulo N° 5

Resultados de los cálculos teóricos

En el capítulo N°2 titulado “Modelos de cálculos desarrollados”, se describieron detalladamente los planteamientos teóricos y el modelo matemático empleados para la realización del programa de ajustes, con el cual se calcularon numéricamente los siguientes parámetros de difusión y atrapamiento: ϕ_0 , ΔH_p , ΔG_w , N_w , ΔG_s y N_s , a partir del ajuste de curvas teóricas a las correspondientes curvas experimentales (i_H (A cm²) vs. t (s)). En este capítulo se presentan los resultados de este análisis, para el material en la condición de entrega (CE) y deformado plásticamente por laminación en frío (LF).

Cabe señalar, que los transitorios teóricos resultantes del ajuste, se determinaron ingresando un set de parámetros iniciales para el conjunto de curvas experimentales c_1 , d_1 , c_2 , d_2 , c_3 , d_3 , c_4 y d_4 de una misma muestra en la condición CE. Para el caso del material en la condición LF, no se incluyó c_1 en el conjunto de curvas experimentales.

La letra “c” significa “transitorio creciente” y “d” “transitorio decreciente”. Los subíndices 1, 2, 3 y 4 significan respectivamente: primer transitorio a 30 °C, segundo transitorio a 30 °C, tercer transitorio a 50 °C y cuarto transitorio a 70 °C.

Es así como se obtiene también un único set de parámetros ajustados para el conjunto de curvas mencionadas anteriormente, dependiendo de la condición del material.

La razón por la cual el primer transitorio creciente a 30 °C no es incluido en el caso de las muestras en la condición LF, es porque presentó un comportamiento diferente al del segundo transitorio creciente a esta misma temperatura. Específicamente evolucionó más lentamente que el segundo. De esta forma, el transitorio c_1 para las muestras en la condición LF, fue analizado independientemente adoptando la hipótesis de que en el primer transitorio a 30 °C se ponen en juego trampas de alta energía adicionales a las que se detectan en el segundo transitorio a 30 °C. De acuerdo a esta hipótesis, cabe esperar una variación en los parámetros de las trampas de alta energía ΔG_s y N_s . De esta manera, el ajuste al primer transitorio se realizó considerando como parámetros iniciales los óptimos, resultantes del ajuste de los restantes transitorios previamente analizados (d_1 , c_2 , d_2 , c_3 , d_3 , c_4 y d_4). Al ejecutar el programa de ajuste se permitió la variación de los parámetros de las trampas de alta energía ΔG_s y N_s . Además, con el objeto de compensar pequeñas e incontrolables variaciones en el flujo estacionario, se permitió la variación de los parámetros relacionados con éste, a saber ϕ_0 y ΔH_p . De acuerdo a los párrafos anteriores, para la condición CE existe un único juego de parámetros y en cambio para las condiciones LF existen dos juegos de parámetros: uno correspondiente al primer

transitorio, con información particular sobre las trampas de alta energía y otro correspondiente a los restantes transitorios. A continuación y considerando lo explicado en la sección 2.5, sobre que $E_b \approx -\Delta G$, se hará alusión a las magnitudes de las energías obtenidas de los ajustes como energías de unión (E_b).

5.1. Material API 5L X60 en la condición CE

Para la condición CE, tres muestras fueron estudiadas. Los parámetros obtenidos de los ajustes realizados a éstas se indican en la tabla 5.1. Las figuras 5.1, 5.2 y 5.3, muestran las curvas teóricas obtenidas de los ajustes, representadas con una línea continua suave y también las curvas experimentales, representadas con símbolos.

Tabla 5.1. Parámetros de difusión y atrapamiento obtenidos directamente de los ajustes, para el acero API 5L X60 en la condición CE.

N° Muestra	ε_p (%)	ϕ_0 (mol _H cm ⁻¹ s ⁻¹ atm ^{-1/2})	ΔH_p (kJ mol ⁻¹)	$E_{b,w}$ (kJ mol ⁻¹)	N_w (mol cm ⁻³)	$E_{b,s}$ (kJ mol ⁻¹)	N_s (mol cm ⁻³)	Error (%)
1	0	1,06 x10 ⁻⁷	33,15	34,50	2,67 x10 ⁻⁵	58,32	7,57 x10 ⁻⁹	5,60
2	0	1,39 x10 ⁻⁷	33,80	35,00	2,05 x10 ⁻⁵	56,40	1,49 x10 ⁻⁸	2,09
3	0	6,91 x10 ⁻⁸	32,27	34,50	2,53 x10 ⁻⁵	58,19	1,08 x10 ⁻⁸	1,04

Considerando las ecuaciones 2.25, 2.60, 2.47 y 2.48, especificadas en el capítulo N°2 “Modelos de cálculo desarrollados”, se calculó el valor del coeficiente de difusión aparente ($D_{L,w}$) y el flujo de hidrógeno en el estado estacionario ($J_{H,ee}$ /mol H cm² s⁻¹) para cada muestra, ver tabla 5.2.

$$D_{L,w} = \frac{D_L}{1 + N_w \times K_w}$$
 (2.25)

$$\ln K_w = + \frac{\Delta S_w}{R} - \frac{\Delta H_w}{RT}$$
 (2.60)

$$\phi = \phi_0 \times \exp(-\Delta H_p / RT)$$
 (2.47)

$$i_{Hee} = \frac{\phi \times F \times \sqrt{pH_2}}{L}$$
 (2.48)

$$J_{H,ee} = \frac{i_{H,ee}}{F}$$
 (2.28)

Donde, $D_L = 5,12 \times 10^{-4} e^{\frac{4150 \text{ J/mol}}{RT}}$, ΔS_w se desprecia, $-\Delta H_w \approx E_{b,w}$, $F = 96484 \text{ A.s/mol}$ y $pH_2 = 1 \text{ atm}$.

Tabla 5.2. Parámetros de difusión (D_{L+w} y J_{Hee}) para las muestras en la condición CE.

N° Muestra	L (cm)	T (K)	$D_{L+w} (\text{cm}^2 \text{s}^{-1})$
1	0,237	303	$4,024 \times 10^{-6}$
		323	$9,860 \times 10^{-6}$
		373	$4,792 \times 10^{-5}$
2	0,157	303	$4,288 \times 10^{-6}$
		323	$1,059 \times 10^{-5}$
		373	$5,116 \times 10^{-5}$
3	0,058	303	$4,243 \times 10^{-6}$
		323	$1,037 \times 10^{-5}$
		373	$4,963 \times 10^{-5}$

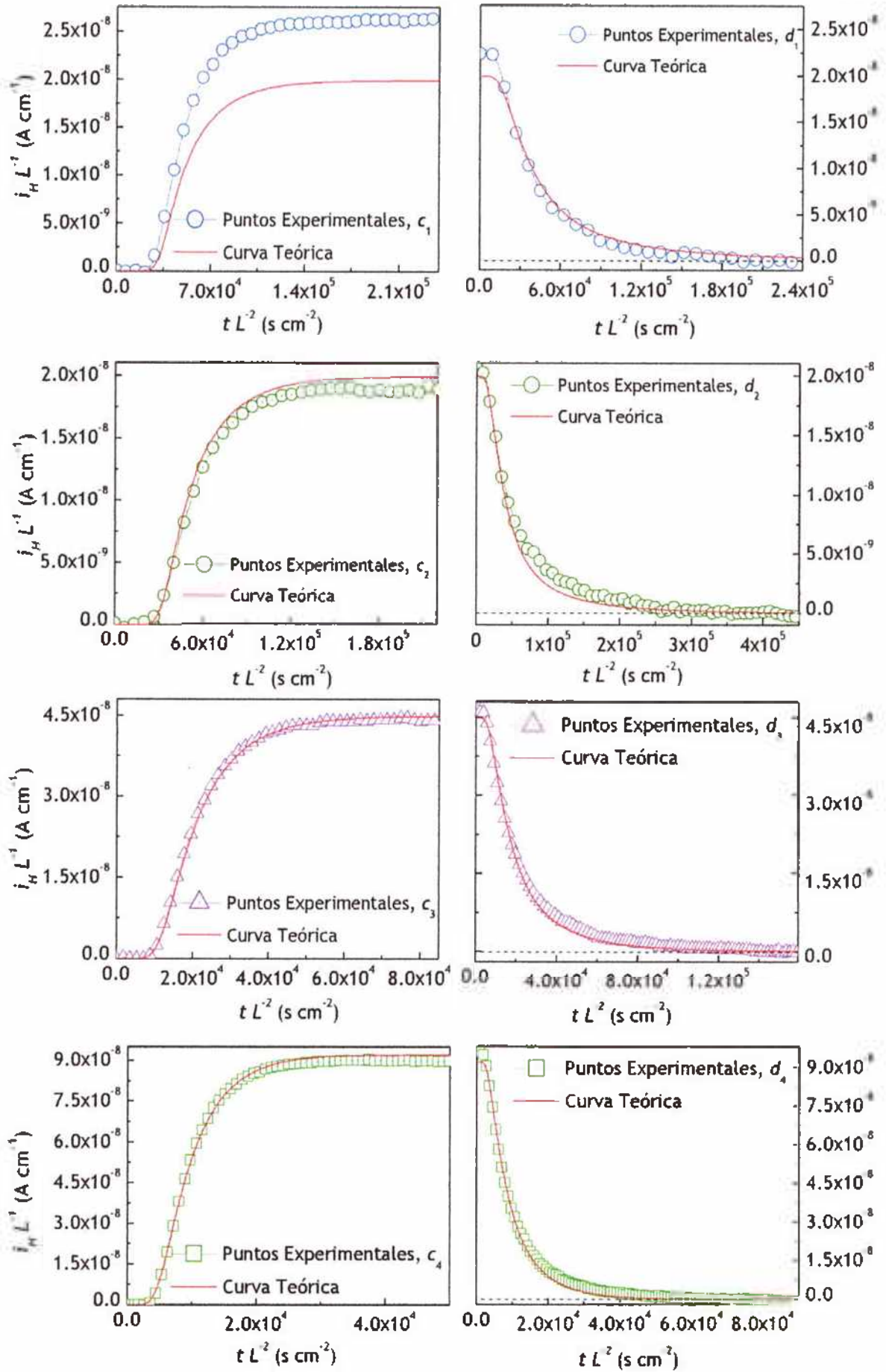


Figura 5.1. Transitorios crecientes (c) y decrecientes (d) de permeación de la muestra N°1 en la condición CE.

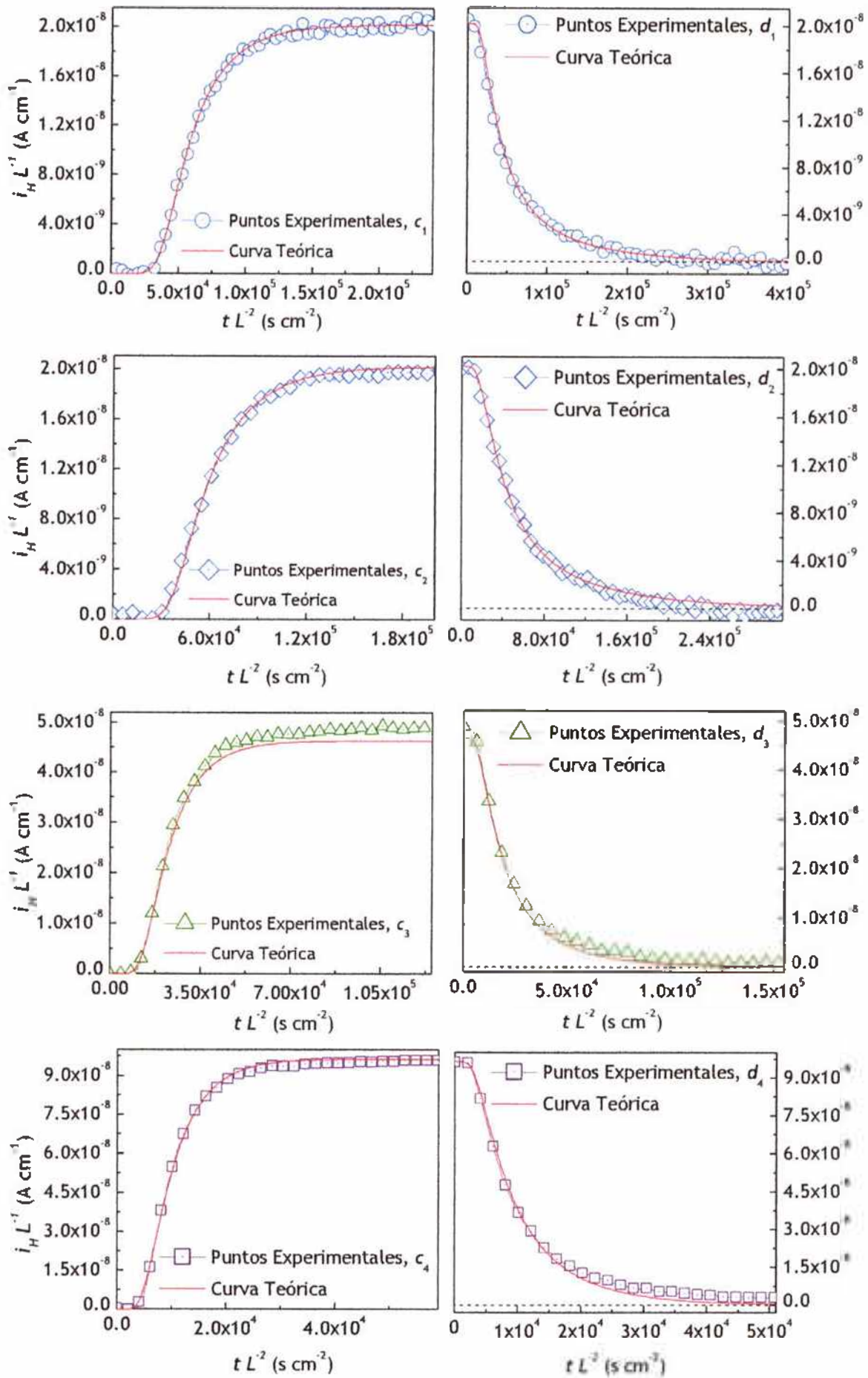


Figura 5.2. Transitorios crecientes (c) y decrecientes (d) de permeación de la muestra N°2 en la condición CE.

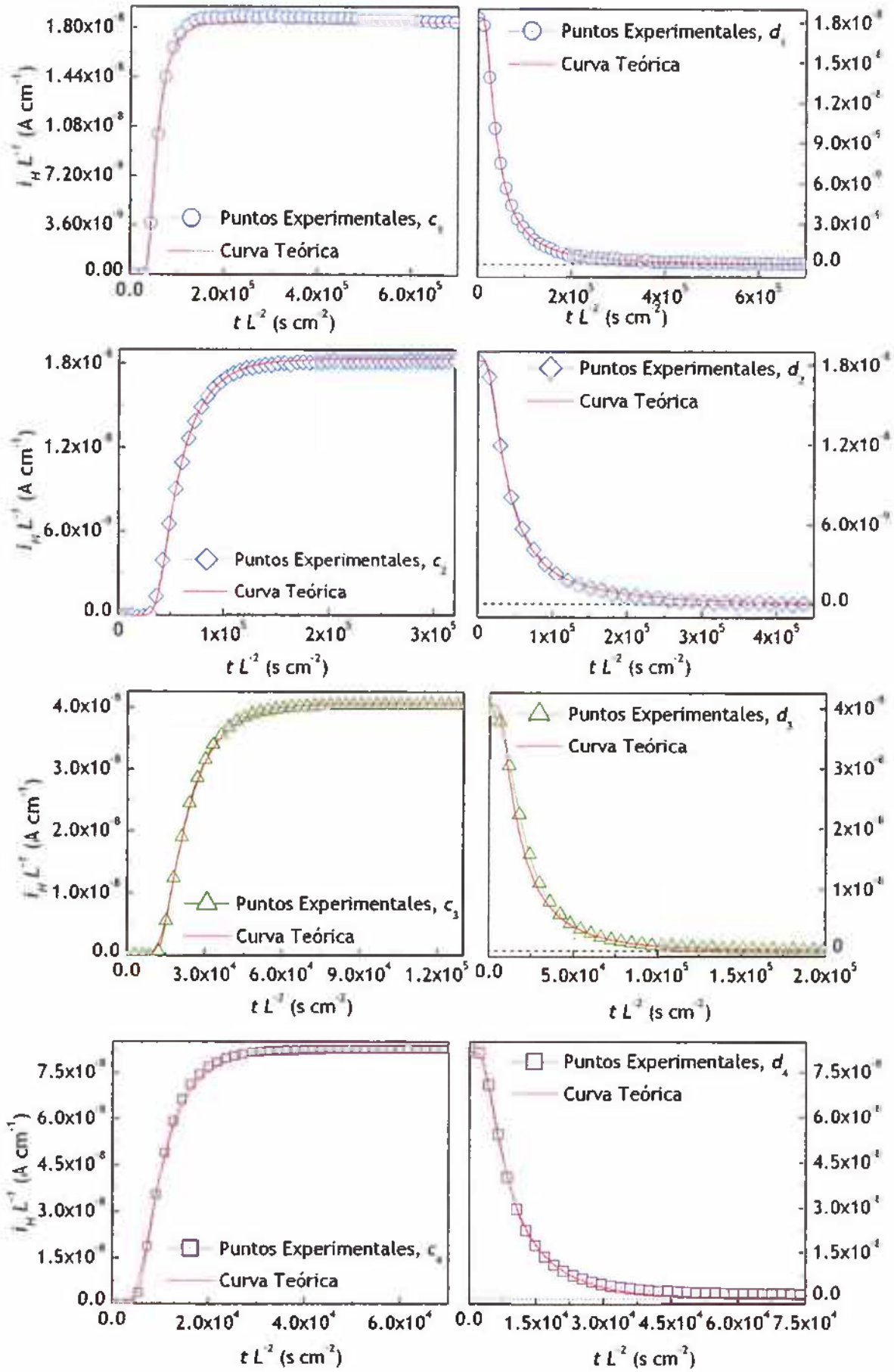


Figura 5.3. Transitorios crecientes (c) y decrecientes (d) de permeación de la muestra N°3 en la condición CE.

En la figura 5.1 se observó que los transitorios teóricos calculados tanto para el transitorio creciente como para el decreciente, a 30°C, para el primer transitorio c_1 , son muy diferentes a los datos experimentales, principalmente en la parte de los valores de $i_H L^{-1}$ en el estado estacionario. La explicación de esto se debe a que el verdadero flujo en estado estacionario, para el material en la condición CE, corresponde a aquél alcanzado para la muestra N°1 en el segundo transitorio a 30°C, cuya magnitud es del orden de $i_H L^{-1} \sim 2 \times 10^{-8}$ A/cm y que es el mismo alcanzado en las muestras N°2 y N°3 para los transitorios crecientes y decrecientes a esta misma temperatura. Como se mencionó en la sección 4.4.1.1, esta situación es causada por una deficiencia en el control experimental de alguna variable durante el ensayo de permeación. Además, el programa de ajustes considera un solo set de parámetros y por lo tanto para una misma temperatura el transitorio calculado deberá ser único. Los valores de $i_H L^{-1}$ (A cm⁻¹) en el estado estacionario dependerán sustancialmente de los valores de ϕ_0 y ΔH_p obtenidos en el ajuste, siendo los óptimos aquellos que den el menor error o desviación entre los datos calculados respecto a los experimentales. Es por ello, que el programa calculó valores de ϕ_0 y ΔH_p óptimos como aquellos donde a 30°C el estado estacionario corresponde a valores de $i_H L^{-1} \sim 2 \times 10^{-8}$ A/cm más acordes al segundo ensayo de permeación a 30°C en la muestra N°1, que valores de $2,5 \times 10^{-8}$ A/cm que corresponde al estado alcanzado en el primer ensayo de permeación para esta misma muestra.

5.2. Material API 5L X60 en la condición LF

En la tabla 5.3 y en las figuras 5.4-5.18, se indican los resultados obtenidos de los ajustes realizados al conjunto de curvas experimentales: d_1 , c_2 , d_2 , c_3 , d_3 , c_4 y d_4 .

Tabla 5.3. Parámetros de difusión y atrapamiento obtenidos directamente de los ajustes, para el acero API 5L X60 en la condición LF.

N° Muestra	ε_p (%)	ϕ_0 ($\text{mol}_H \text{ cm}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ atm}^{-1/2}$)	ΔH_p (kJ mol^{-1})	$E_{d,w}$ (kJ mol^{-1})	N_w (mol cm^{-3})	$E_{d,s}$ (kJ mol^{-1})	N_s (mol cm^{-3})	Error (%)
4	2,14	$1,32 \times 10^{-7}$	33,74	28,40	$1,44 \times 10^{-3}$	63,66	$7,14 \times 10^{-8}$	2,75
5	2,14	$1,37 \times 10^{-7}$	33,74	30,00	$7,96 \times 10^{-4}$	62,42	$9,15 \times 10^{-8}$	2,67
6	5,67	$2,46 \times 10^{-7}$	35,33	28,93	$2,53 \times 10^{-3}$	62,53	$2,14 \times 10^{-7}$	3,85
7	5,67	$6,02 \times 10^{-7}$	37,63	21,46	$3,79 \times 10^{-2}$	60,27	$2,18 \times 10^{-7}$	3,86
8	11,37	$4,97 \times 10^{-7}$	37,08	23,00	$3,75 \times 10^{-2}$	61,62	$3,88 \times 10^{-7}$	3,10
9	11,37	$1,07 \times 10^{-7}$	33,06	25,30	$1,87 \times 10^{-2}$	62,63	$4,97 \times 10^{-7}$	2,65
10	23,48	$1,80 \times 10^{-7}$	33,95	24,38	$3,46 \times 10^{-2}$	60,80	$6,77 \times 10^{-7}$	2,70
11	23,48	$1,99 \times 10^{-7}$	34,64	21,65	$8,96 \times 10^{-2}$	60,55	$5,43 \times 10^{-7}$	3,06
12	41,45	$2,38 \times 10^{-7}$	34,92	20,82	$1,83 \times 10^{-1}$	60,45	$1,05 \times 10^{-6}$	2,01
13	43,87	$1,32 \times 10^{-7}$	33,12	26,00	$2,26 \times 10^{-2}$	61,03	$1,10 \times 10^{-6}$	1,99
14	45,75	$1,37 \times 10^{-7}$	33,46	17,80	$4,50 \times 10^{-1}$	61,28	$7,83 \times 10^{-7}$	3,22
15	66,24	$1,72 \times 10^{-7}$	33,89	22,00	$1,26 \times 10^{-1}$	60,26	$1,41 \times 10^{-6}$	1,46
16	69,46	$2,04 \times 10^{-7}$	34,69	23,00	$1,13 \times 10^{-1}$	59,65	$1,37 \times 10^{-6}$	1,93
17	69,98	$1,23 \times 10^{-7}$	33,43	24,75	$4,21 \times 10^{-2}$	60,43	$1,14 \times 10^{-6}$	2,34
18	75,50	$1,06 \times 10^{-7}$	33,31	33,50	$1,35 \times 10^{-3}$	62,28	$1,14 \times 10^{-6}$	3,53

Como se mencionó previamente los parámetros: $D_{L,w}$ y J_{Hee} fueron calculados según las ecuaciones 2.25, 2.60, 2.47, 2.48 y 2.28 a partir de los parámetros obtenidos directamente en los ajustes, ver tabla 5.4.

Tabla 5.4. Parámetros de difusión ($D_{L,w}$ y J_{Hee}) para las muestras en la condición LF.

<i>N° Muestra</i>	ε_p (%)	<i>L</i> (cm)	<i>T</i> (K)	$D_{L,w}$ (cm ² s ⁻¹)
4	2,14	0,362	303	$8,68 \times 10^{-7}$
			323	$1,91 \times 10^{-6}$
			343	$9,20 \times 10^{-6}$
5	2,14	0,339	303	$8,33 \times 10^{-7}$
			323	$1,91 \times 10^{-6}$
			343	$9,88 \times 10^{-6}$
6	5,67	0,294	303	$4,02 \times 10^{-7}$
			323	$9,03 \times 10^{-7}$
			343	$4,58 \times 10^{-6}$
7	5,67	0,298	303	$5,19 \times 10^{-7}$
			323	$9,71 \times 10^{-7}$
			343	$3,42 \times 10^{-6}$
8	11,37	0,119	303	$2,86 \times 10^{-7}$
			323	$5,56 \times 10^{-7}$
			343	$2,13 \times 10^{-6}$
9	11,37	0,120	303	$2,30 \times 10^{-7}$
			323	$4,72 \times 10^{-7}$
			343	$2,03 \times 10^{-6}$
10	23,48	0,127	303	$1,79 \times 10^{-7}$
			323	$3,61 \times 10^{-7}$
			343	$1,48 \times 10^{-6}$
11	23,48	0,119	303	$2,04 \times 10^{-7}$
			323	$3,84 \times 10^{-7}$
			343	$1,38 \times 10^{-6}$
12	41,45	0,026	303	$1,39 \times 10^{-7}$
			323	$2,57 \times 10^{-7}$
			343	$8,87 \times 10^{-7}$
13	43,87	0,032	303	$1,44 \times 10^{-7}$
			323	$3,02 \times 10^{-7}$
			343	$1,35 \times 10^{-6}$
14	45,75	0,049	303	$1,88 \times 10^{-7}$
			323	$3,21 \times 10^{-7}$
			343	$9,56 \times 10^{-7}$
15	66,24	0,025	303	$1,26 \times 10^{-7}$
			323	$2,40 \times 10^{-7}$
			343	$8,79 \times 10^{-7}$
16	69,46	0,015	303	$9,47 \times 10^{-8}$
			323	$1,84 \times 10^{-7}$
			343	$7,11 \times 10^{-7}$

<i>N° Muestra</i>	ε_p (%)	<i>L</i> (cm)	<i>T</i> (K)	D_{L+w} (cm ² s ⁻¹)
17	69,98	0,058	303	$1,27 \times 10^{-7}$
			323	$2,59 \times 10^{-7}$
			343	$1,09 \times 10^{-6}$
18	75,50	0,046	303	$1,23 \times 10^{-7}$
			323	$3,10 \times 10^{-7}$
			343	$2,00 \times 10^{-6}$

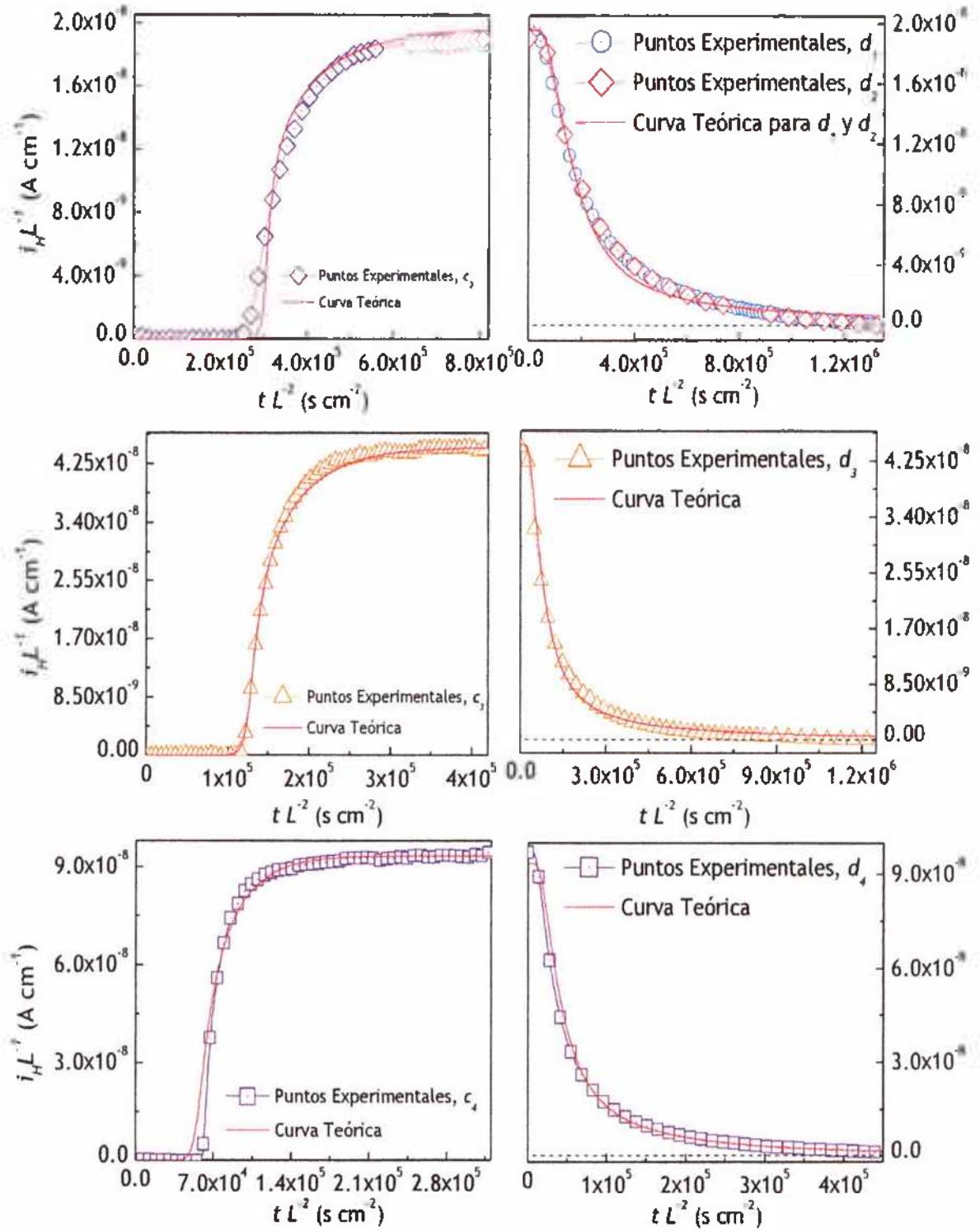


Figura 5.4. Transitorios crecientes y decrecientes de permeación de la muestra 4, con el 2,14% de reducción de espesor.

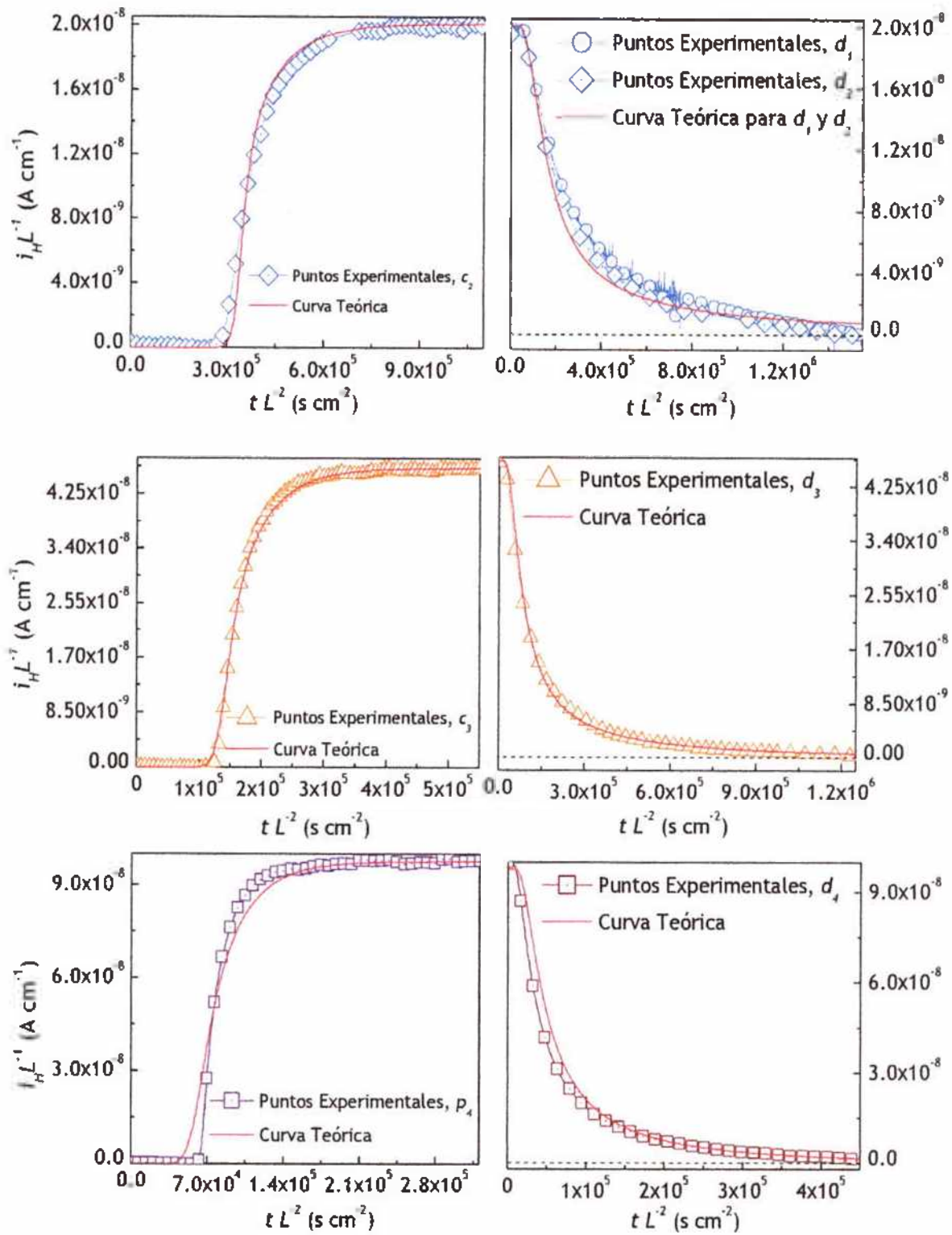


Figura 5.5. Transitorios crecientes y decrecientes de permeación de la muestra 5, con el 2,14% de reducción de espesor.

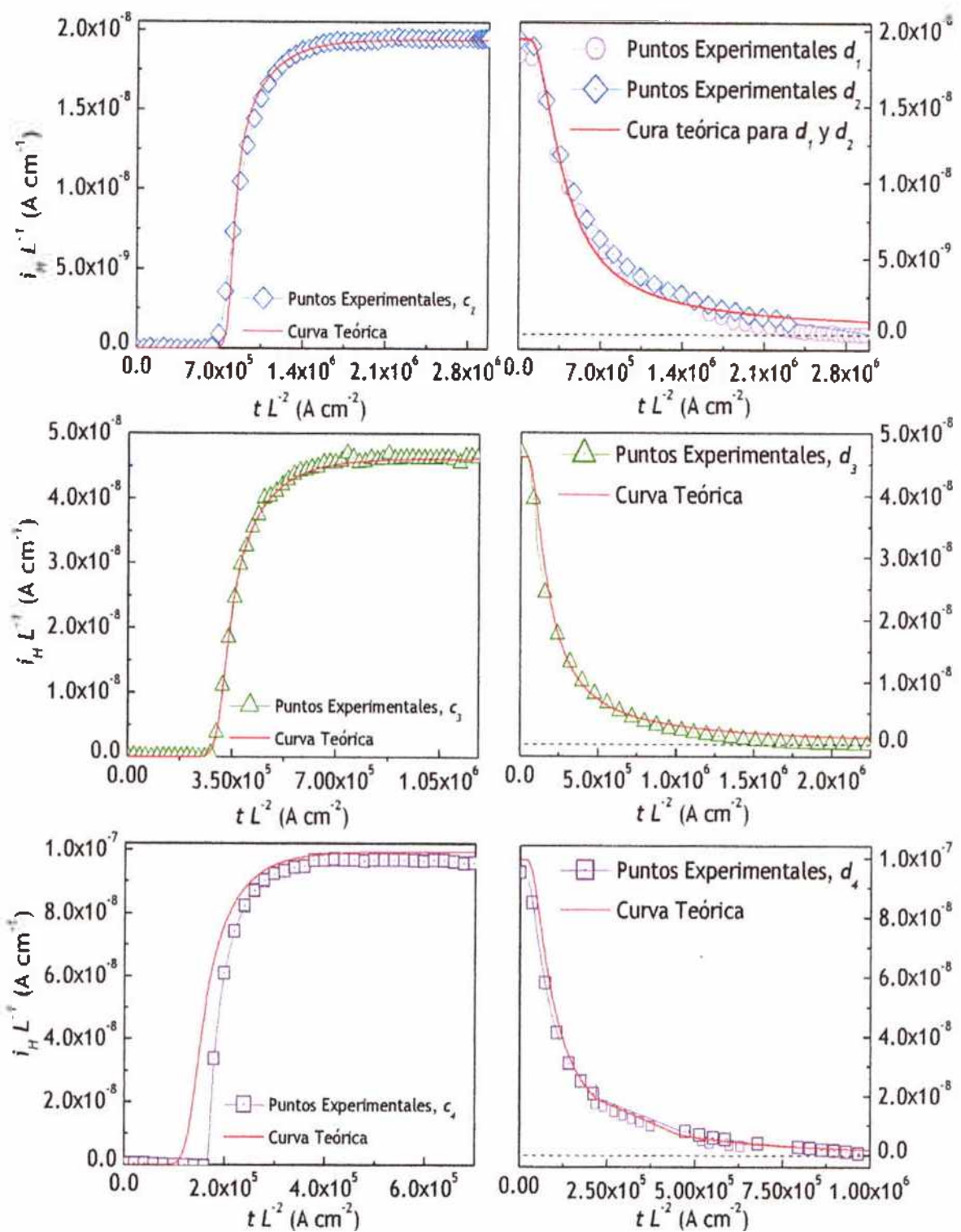


Figura 5.6. Transitorios crecientes y decrecientes de permeación de la muestra 6, con el 5,67 % de reducción de espesor.

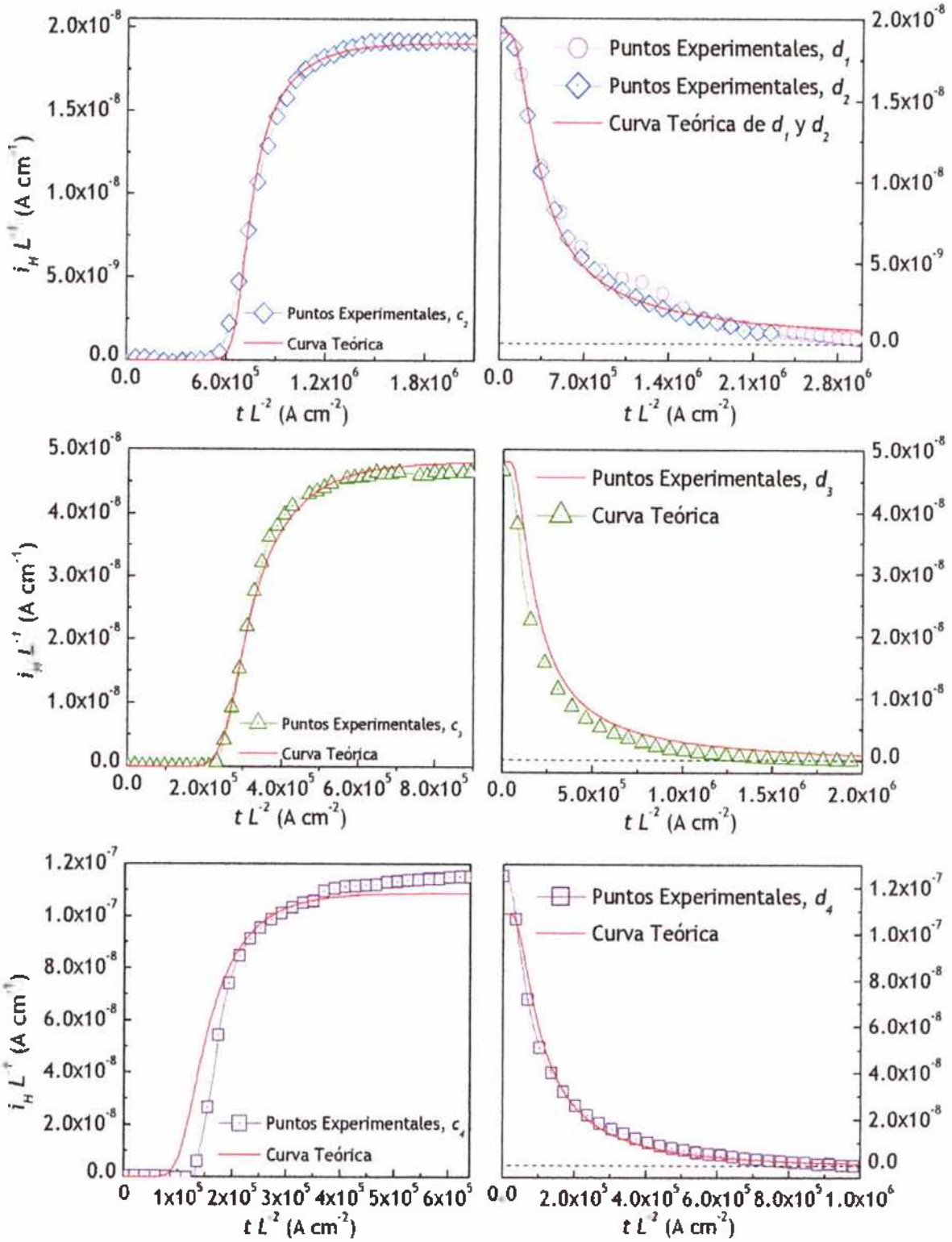


Figura 5.7. Transitorios crecientes y decrecientes de permeación de la muestra 7, con el 5,67 % de reducción de espesor.

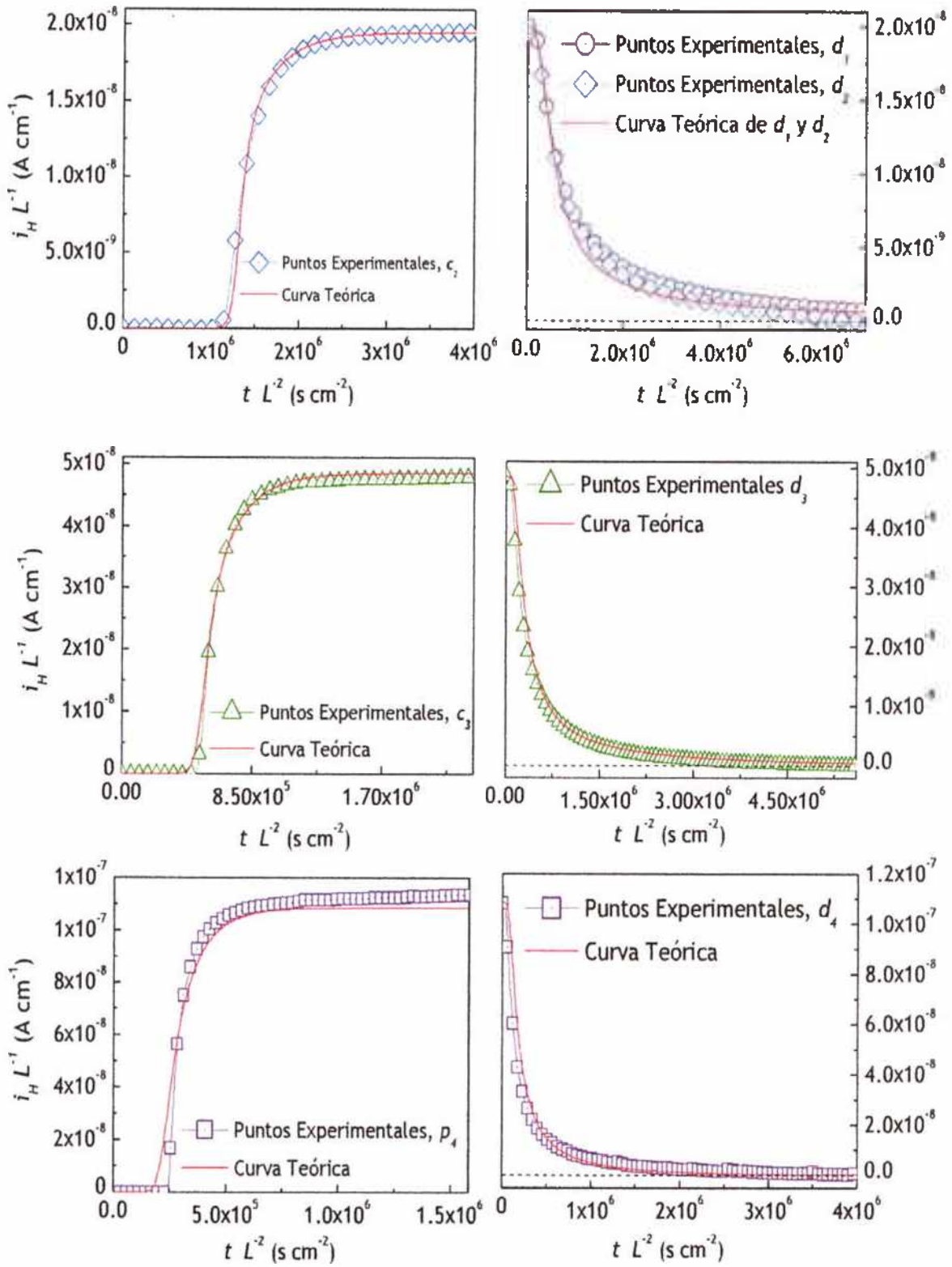


Figura 5.8. Transitorios crecientes y decrecientes de permeación de la muestra 8, con el 11,4 % de reducción de espesor.

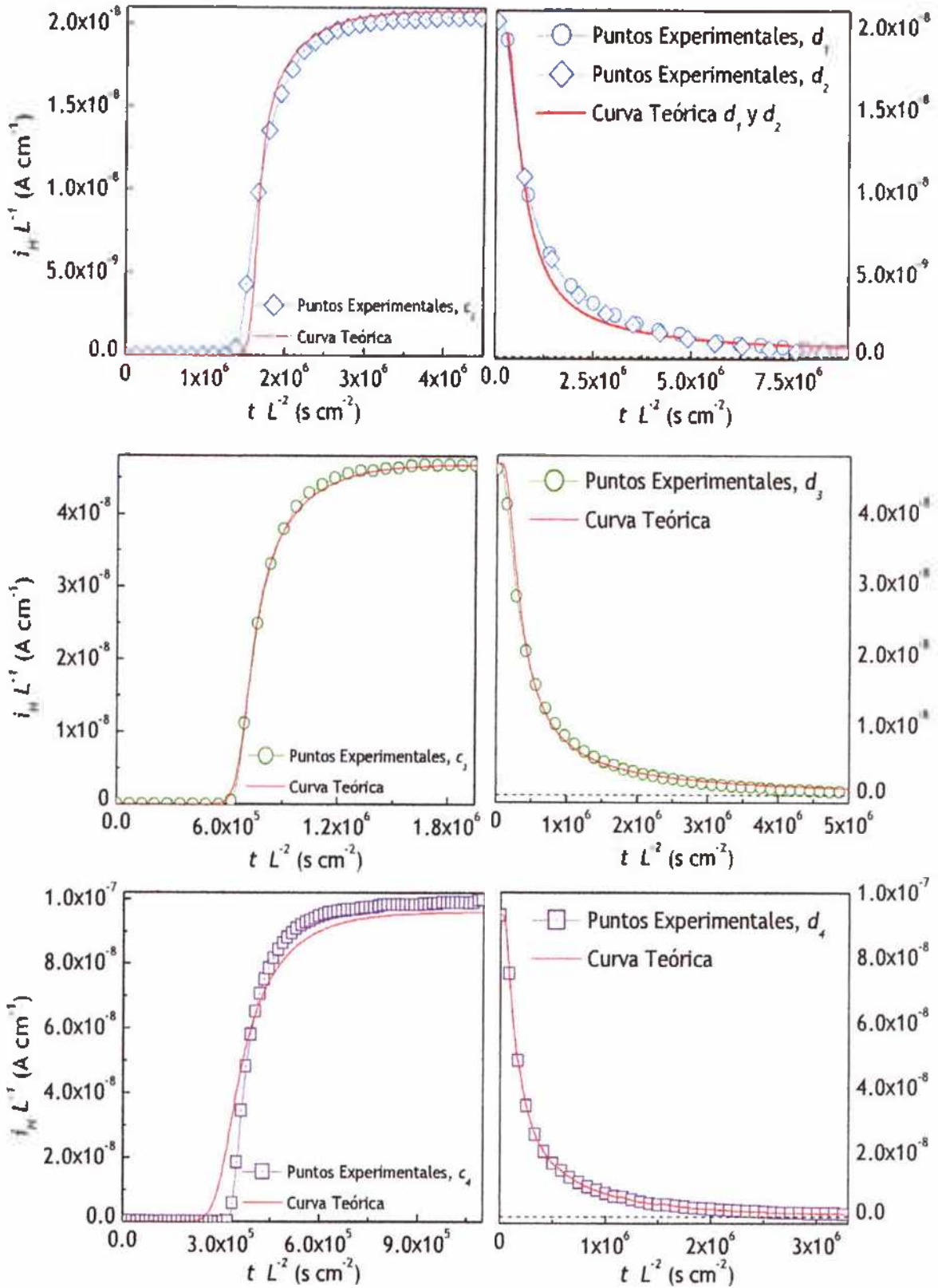


Figura 5.9. Transitorios crecientes y decrecientes de permeación de la muestra 9, con el 11,4 % de reducción de espesor.

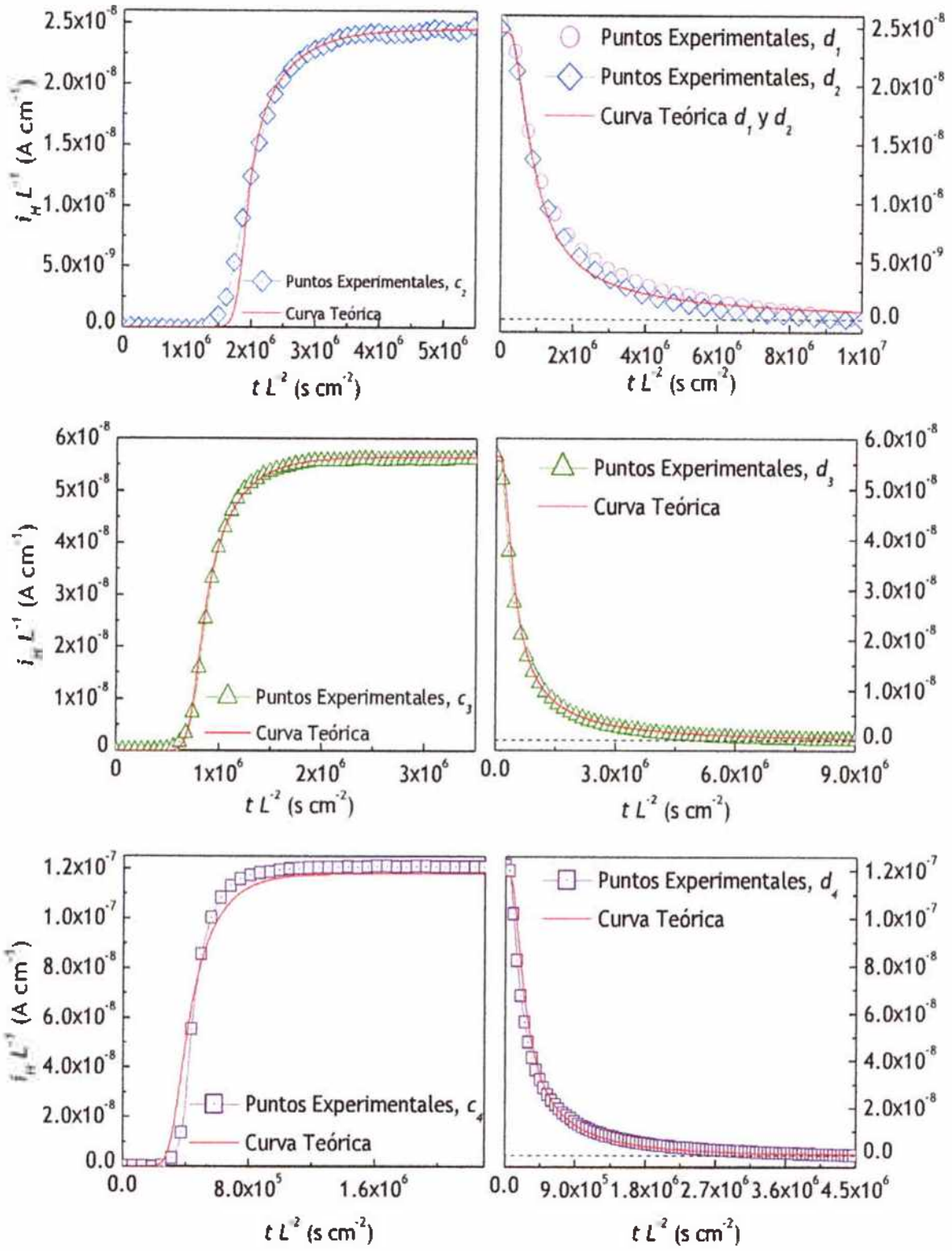


Figura 5.10. Transitorios crecientes y decrecientes de permeación de la muestra 10, con el 23,48 % de reducción de espesor.

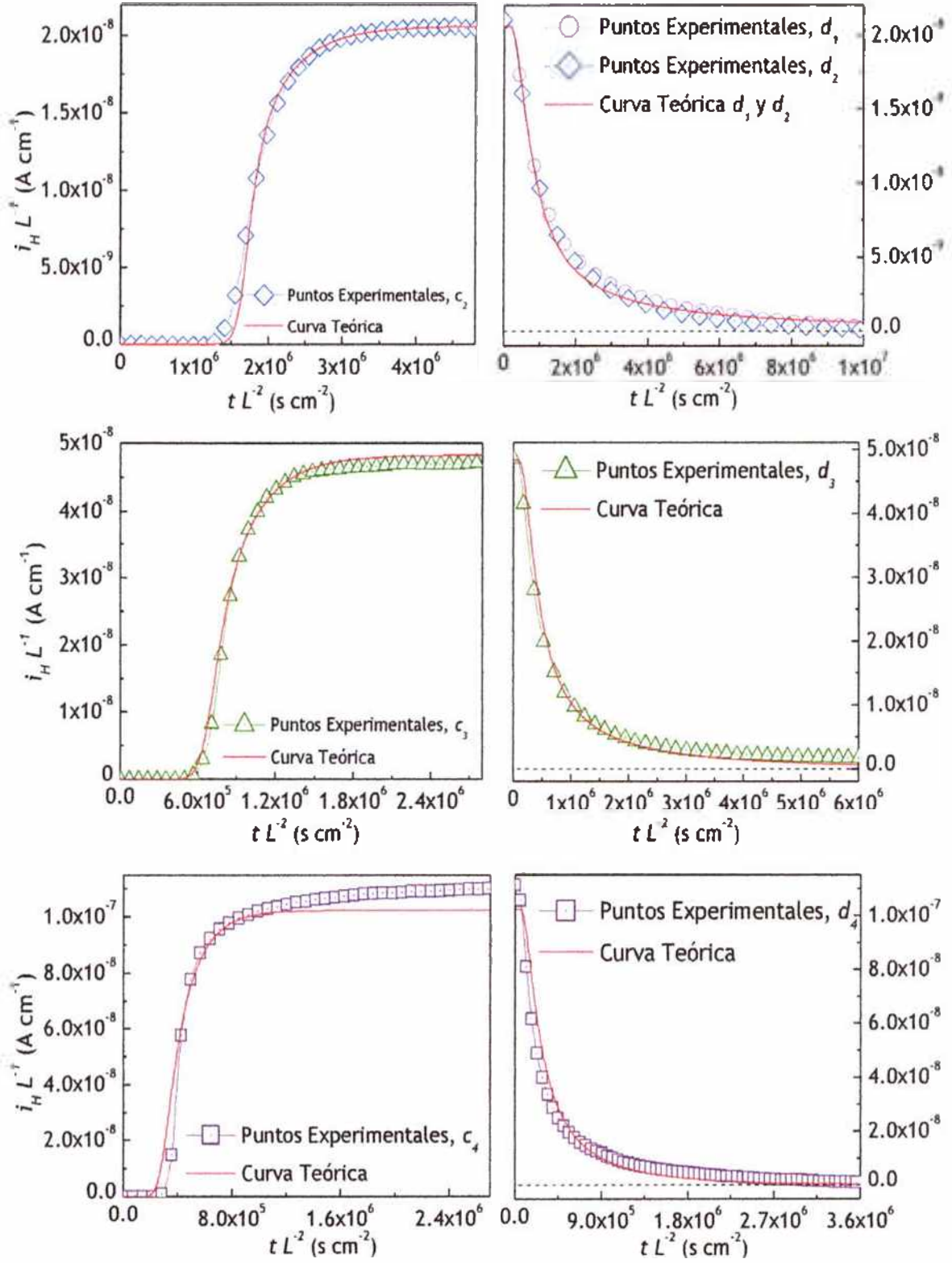


Figura 5.11. Transitorios crecientes y decrecientes de permeación de la muestra 11, con el 23,48 % de reducción de espesor.

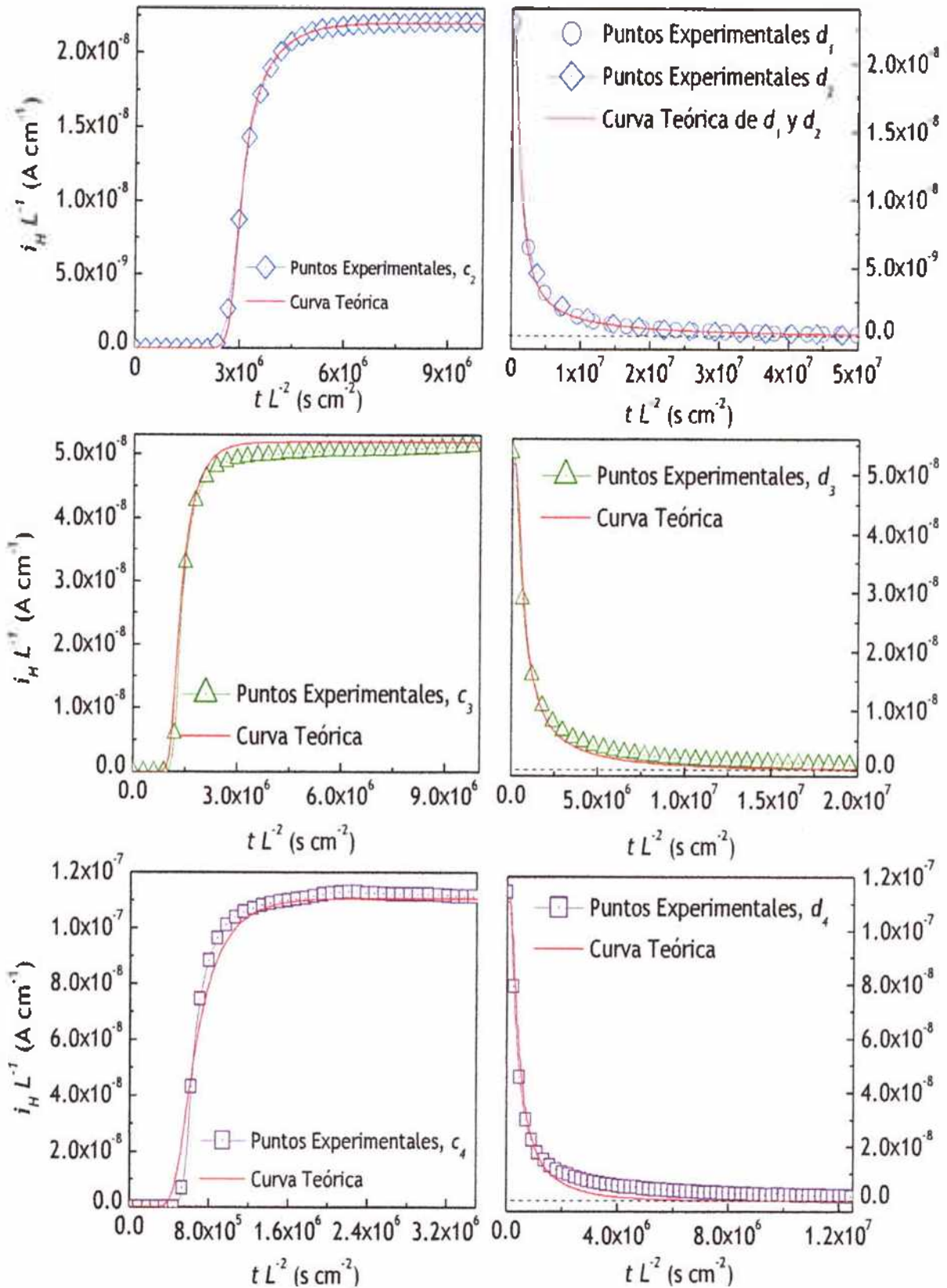


Figura 5.12. Transitorios crecientes y decrecientes de permeación de la muestra 12, con el 41,45 % de reducción de espesor.

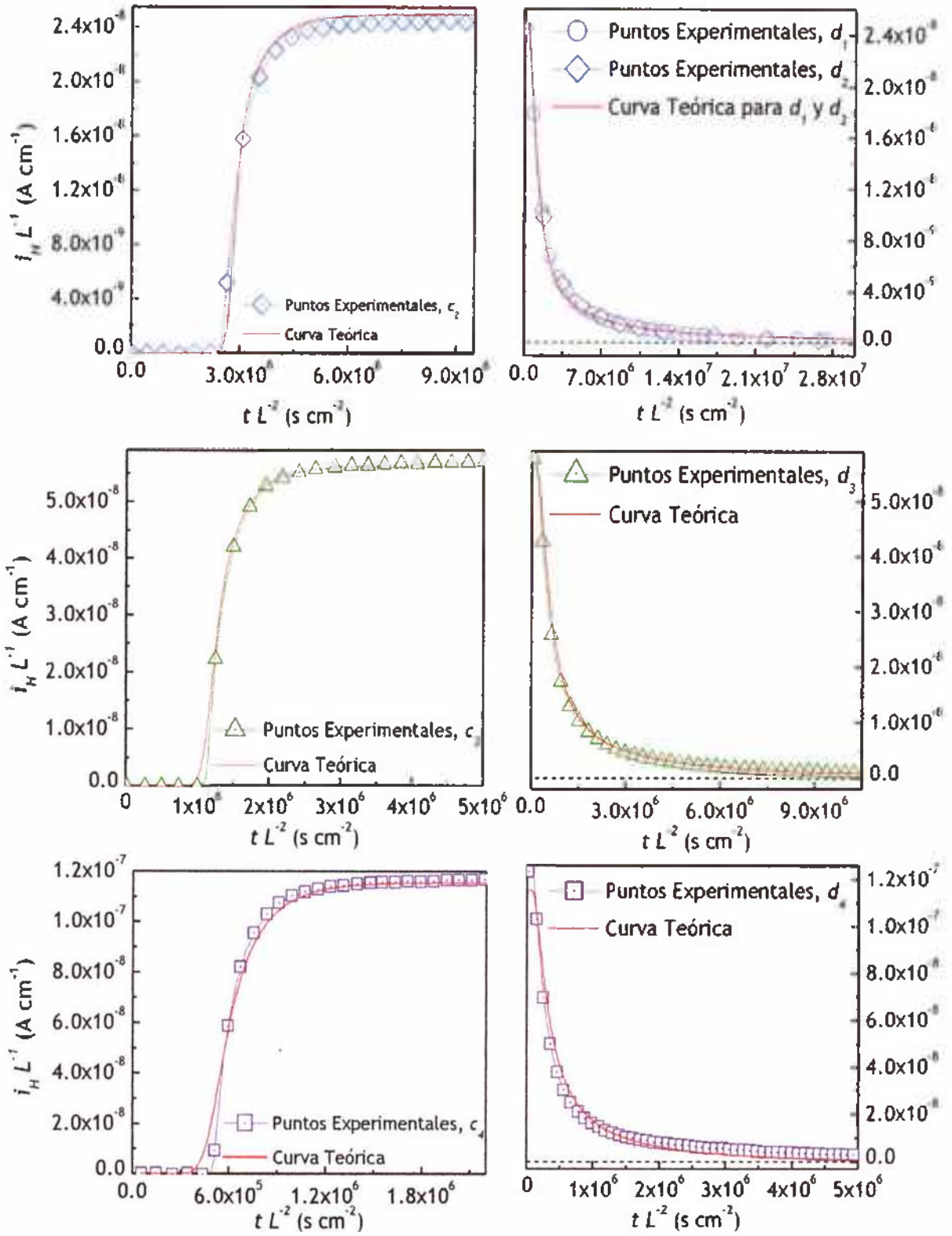


Figura 5.13. Transitorios crecientes y decrecientes de permeación de la muestra 13, con el 43,87 % de reducción de espesor.

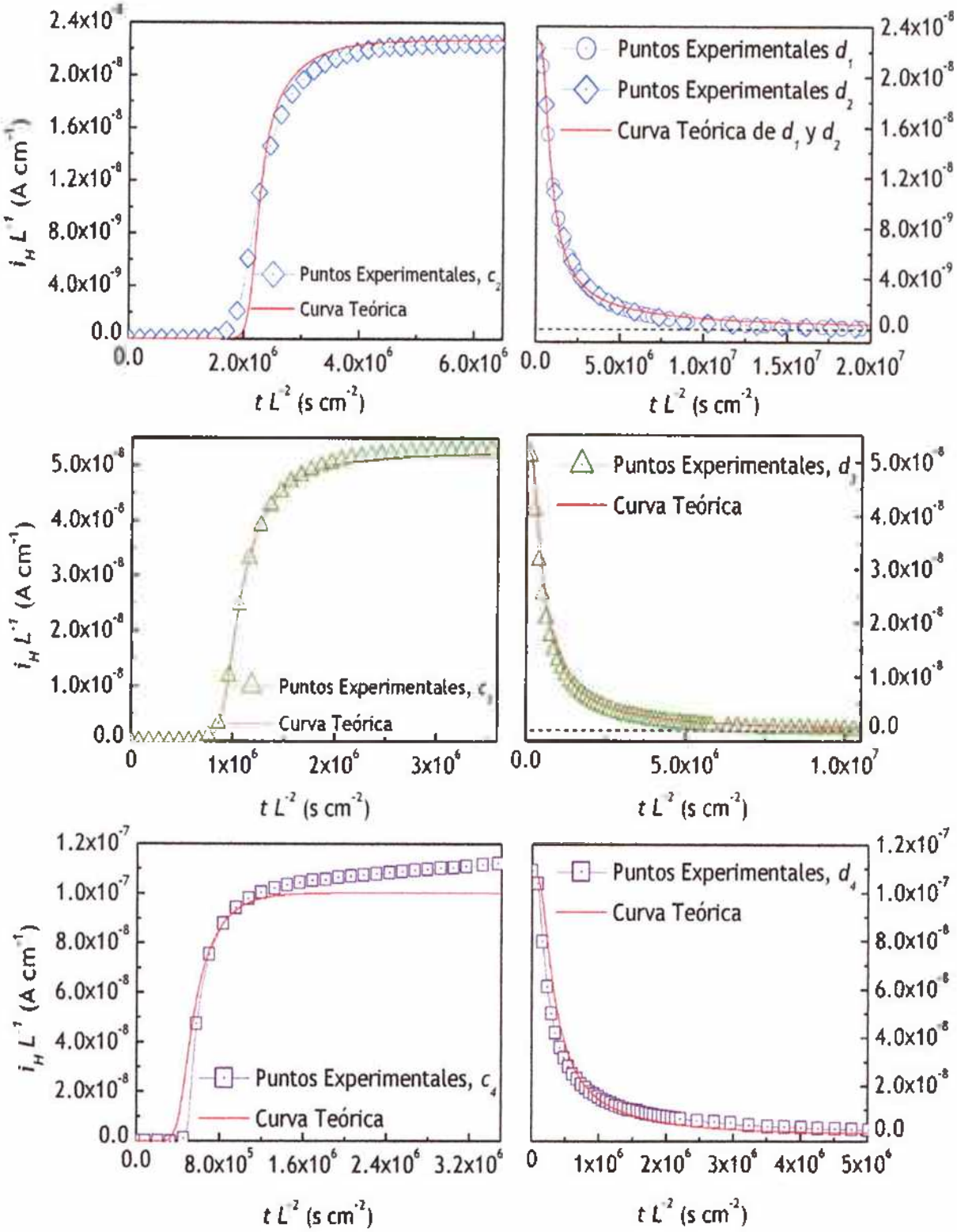


Figura 5.14. Transitorios crecientes y decrecientes de permeación de la muestra 14, con el 45,75 % de reducción de espesor.

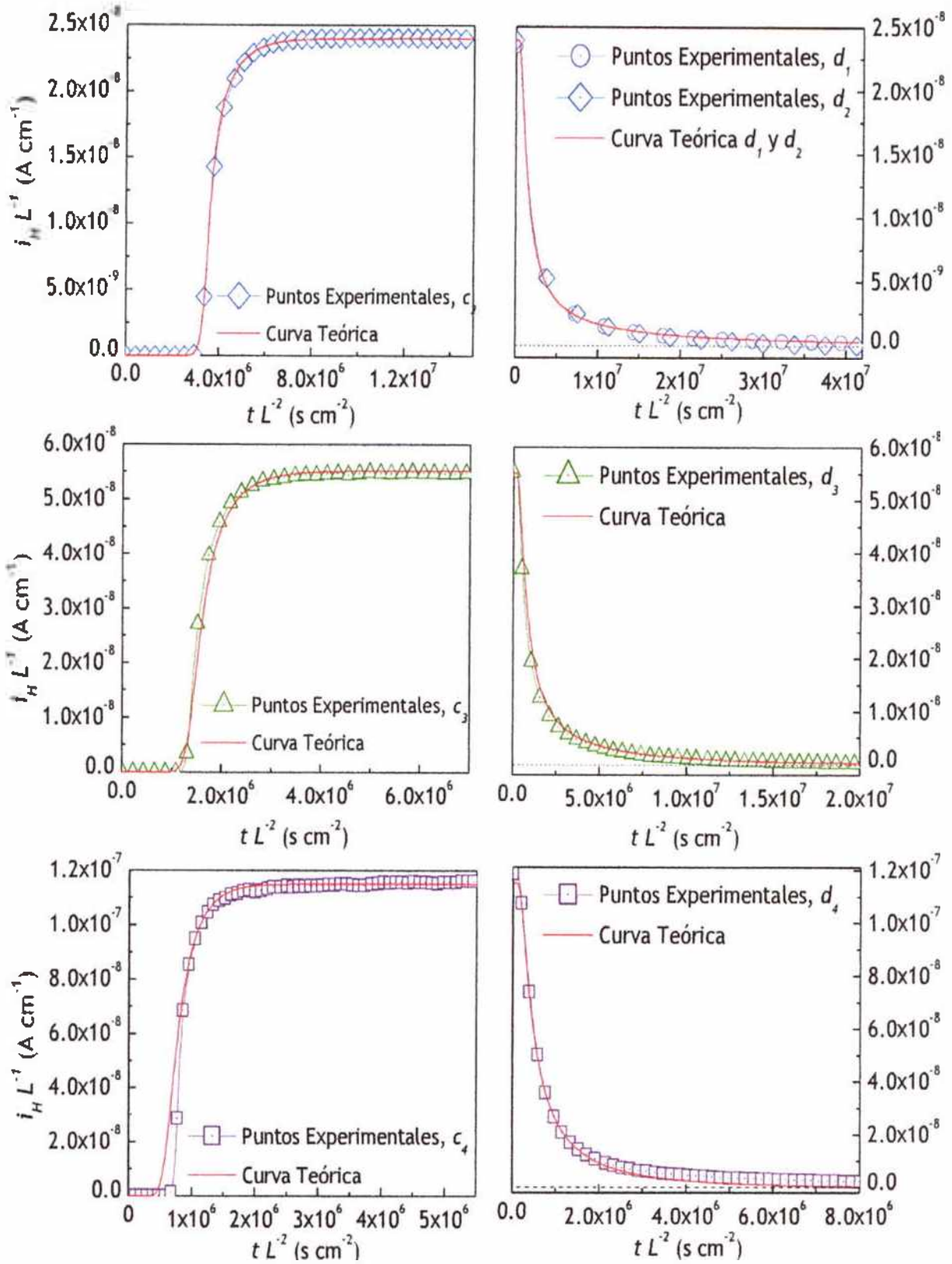


Figura 5.15. Transitorios crecientes y decrecientes de permeación de la muestra 15, con el 66,24 % de reducción de espesor.

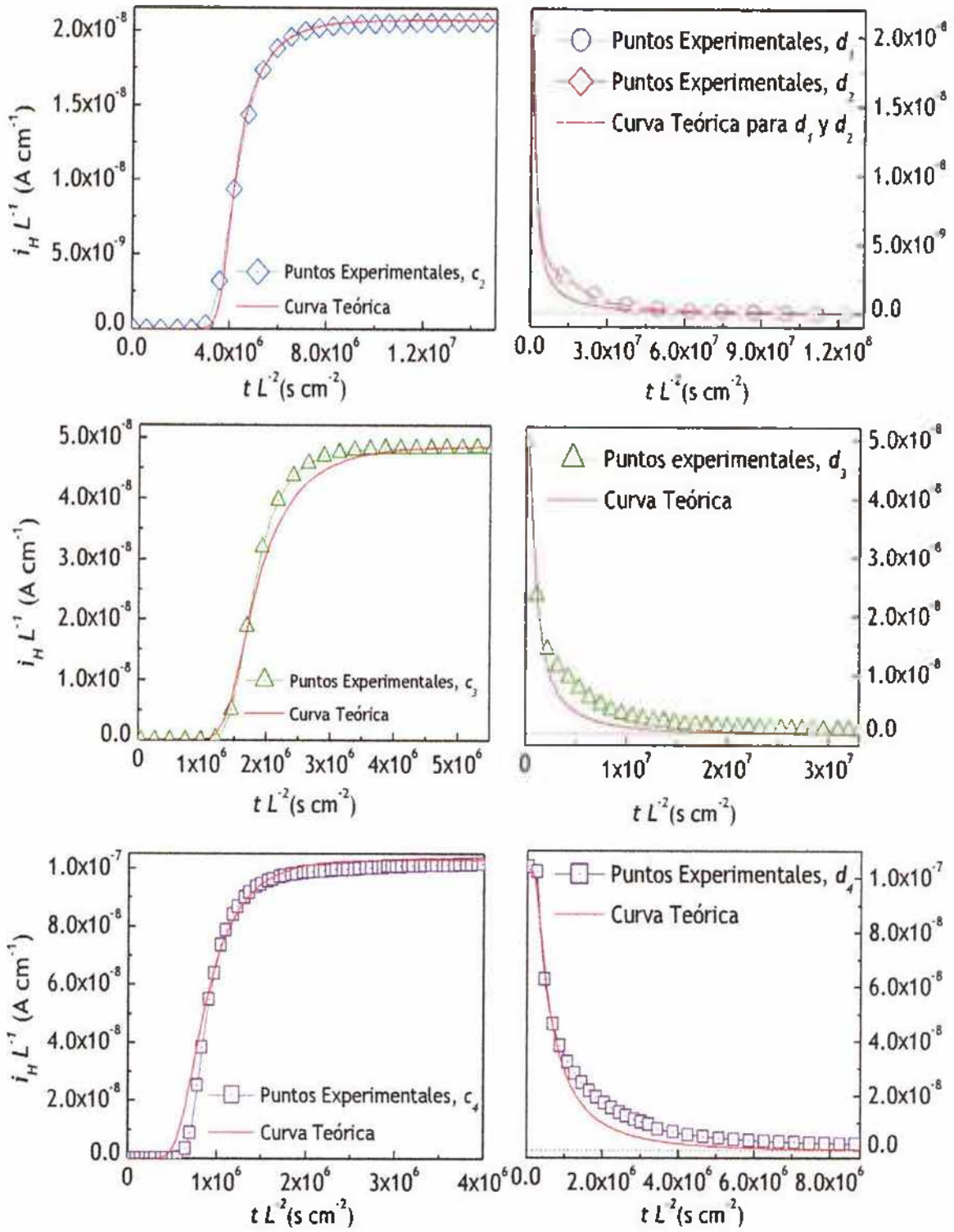


Figura 5.16. Transitorios crecientes y decrecientes de permeación de la muestra 16, con el 69,46 % de reducción de espesor

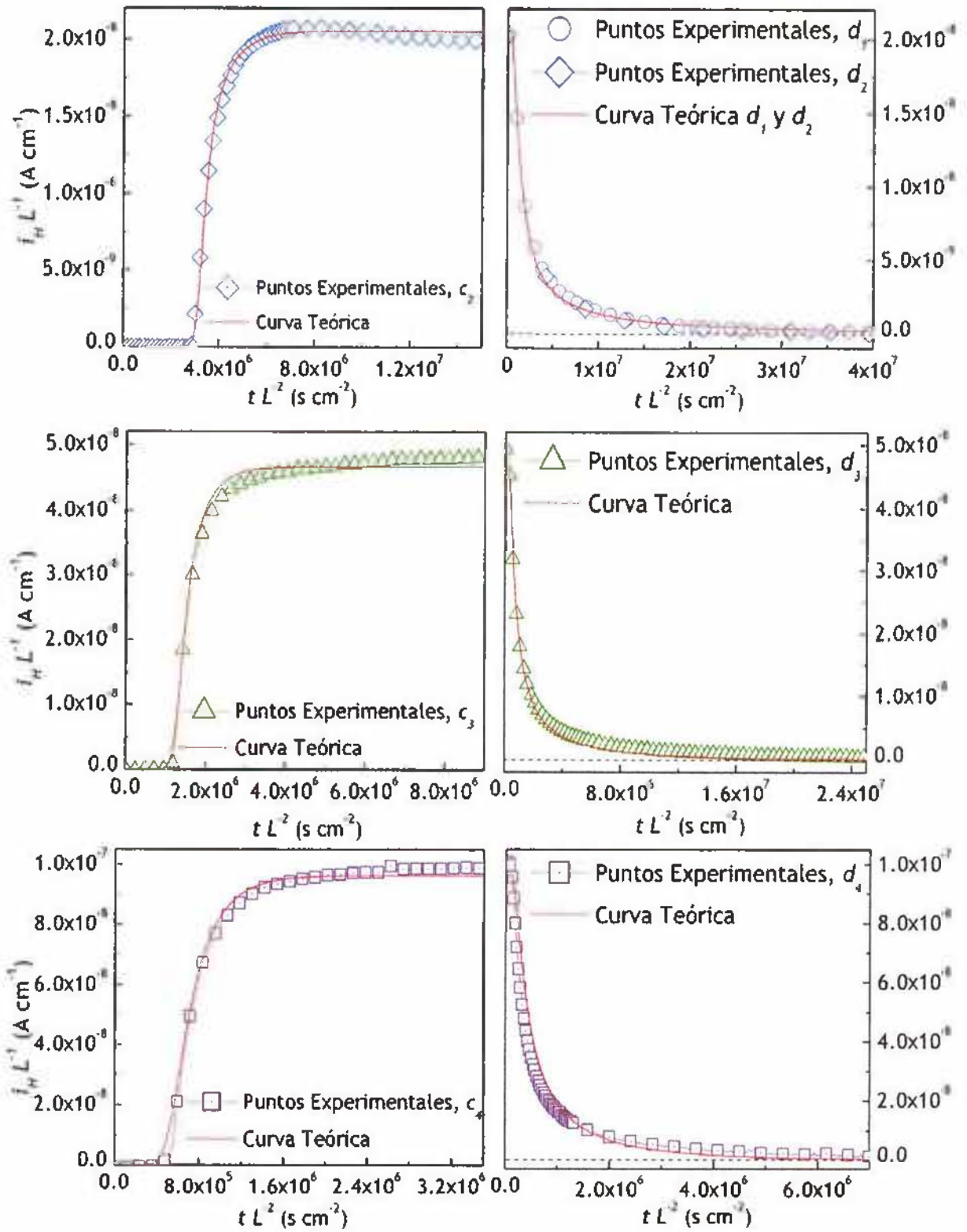


Figura 5.17. Transitorios crecientes y decrecientes de permeación de la muestra 17, con el 69,98 % de reducción de espesor.

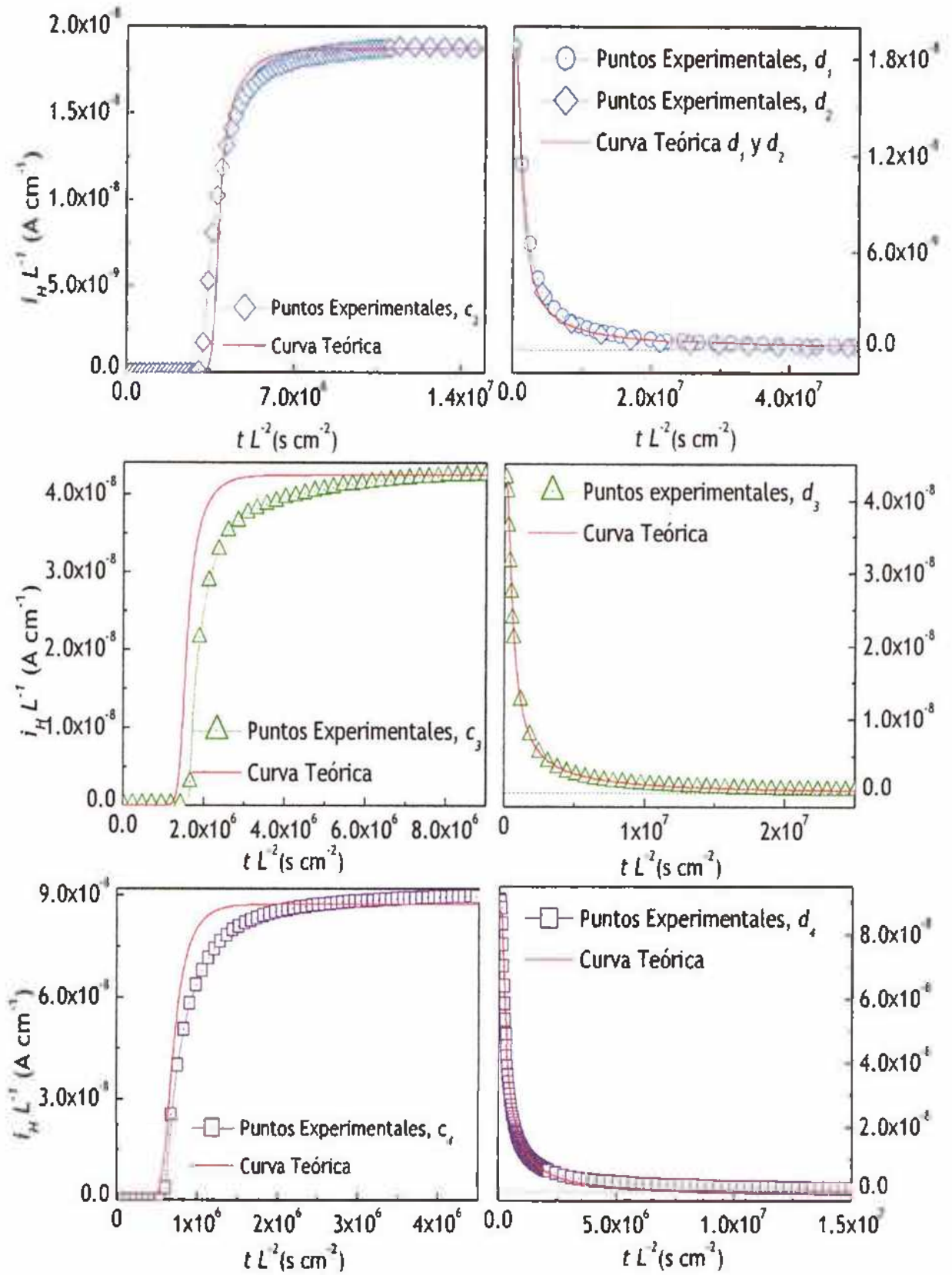


Figura 5.18. Transitorios crecientes y decrecientes de permeación de la muestra 18, con el 75,50 % de reducción de espesor.

5.2.1. Ajustes para el primer transitorio creciente c_1 , a 30°C

Tabla 5.5. Parámetros de difusión y atrapamiento, de la primera permeación c_1 a 30°C para el acero API 5L X60 en la condición LF.

N° Muestra	ε_p (%)	ϕ_0 ($\text{mol}_w \text{ cm}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ atm}^{-1/2}$)	ΔH_p (kJ mol^{-1})	$E_{b,w}$ (kJ mol^{-1})	N_w (mol cm^{-3})	$E_{b,f}$ (kJ mol^{-1})	N_f (mol cm^{-3})	Error (%)
4	2,14	$1,39 \times 10^{-7}$	33,85	28,40	$1,44 \times 10^{-3}$	64,17	$1,48 \times 10^{-7}$	1,25
5	2,14	$1,36 \times 10^{-7}$	33,72	30,00	$7,96 \times 10^{-4}$	62,70	$1,76 \times 10^{-7}$	1,00
6	5,67	$2,57 \times 10^{-7}$	35,50	28,93	$2,53 \times 10^{-3}$	63,77	$3,80 \times 10^{-7}$	2,13
7	5,67	$6,36 \times 10^{-7}$	37,67	21,46	$3,79 \times 10^{-2}$	58,87	$4,43 \times 10^{-7}$	1,75
8	11,37	$5,05 \times 10^{-7}$	37,09	23,00	$3,75 \times 10^{-2}$	62,07	$7,09 \times 10^{-7}$	0,89
9	11,37	$1,13 \times 10^{-7}$	33,29	25,30	$1,87 \times 10^{-2}$	61,39	$8,95 \times 10^{-7}$	0,44
10	23,48	$1,89 \times 10^{-7}$	33,98	24,38	$3,46 \times 10^{-2}$	59,16	$1,37 \times 10^{-6}$	1,66
11	23,48	$2,14 \times 10^{-7}$	34,78	21,65	$8,96 \times 10^{-2}$	59,53	$1,05 \times 10^{-6}$	1,28
12	41,45	$2,55 \times 10^{-7}$	35,09	20,82	$1,83 \times 10^{-1}$	59,36	$1,63 \times 10^{-6}$	0,46
13	43,87	$1,35 \times 10^{-7}$	33,28	26,00	$2,26 \times 10^{-2}$	59,98	$1,71 \times 10^{-6}$	1,23
14	45,75	$1,46 \times 10^{-7}$	33,72	17,80	$4,50 \times 10^{-1}$	58,90	$1,54 \times 10^{-6}$	1,18
15	66,24	$1,70 \times 10^{-7}$	34,01	22,00	$1,26 \times 10^{-1}$	59,66	$2,15 \times 10^{-6}$	1,52
16	69,46	$2,07 \times 10^{-7}$	34,74	23,00	$1,13 \times 10^{-1}$	58,50	$1,95 \times 10^{-6}$	0,41
17	69,98	$1,27 \times 10^{-7}$	33,62	24,75	$4,21 \times 10^{-2}$	60,41	$1,76 \times 10^{-6}$	2,44
18	75,50	$1,11 \times 10^{-7}$	33,50	33,50	$1,35 \times 10^{-3}$	60,05	$1,74 \times 10^{-6}$	2,33

A continuación se presentan las curvas de permeación experimentales y ajustadas para el primer transitorio de permeación a 30°C, de todas las muestras en la condición LF.

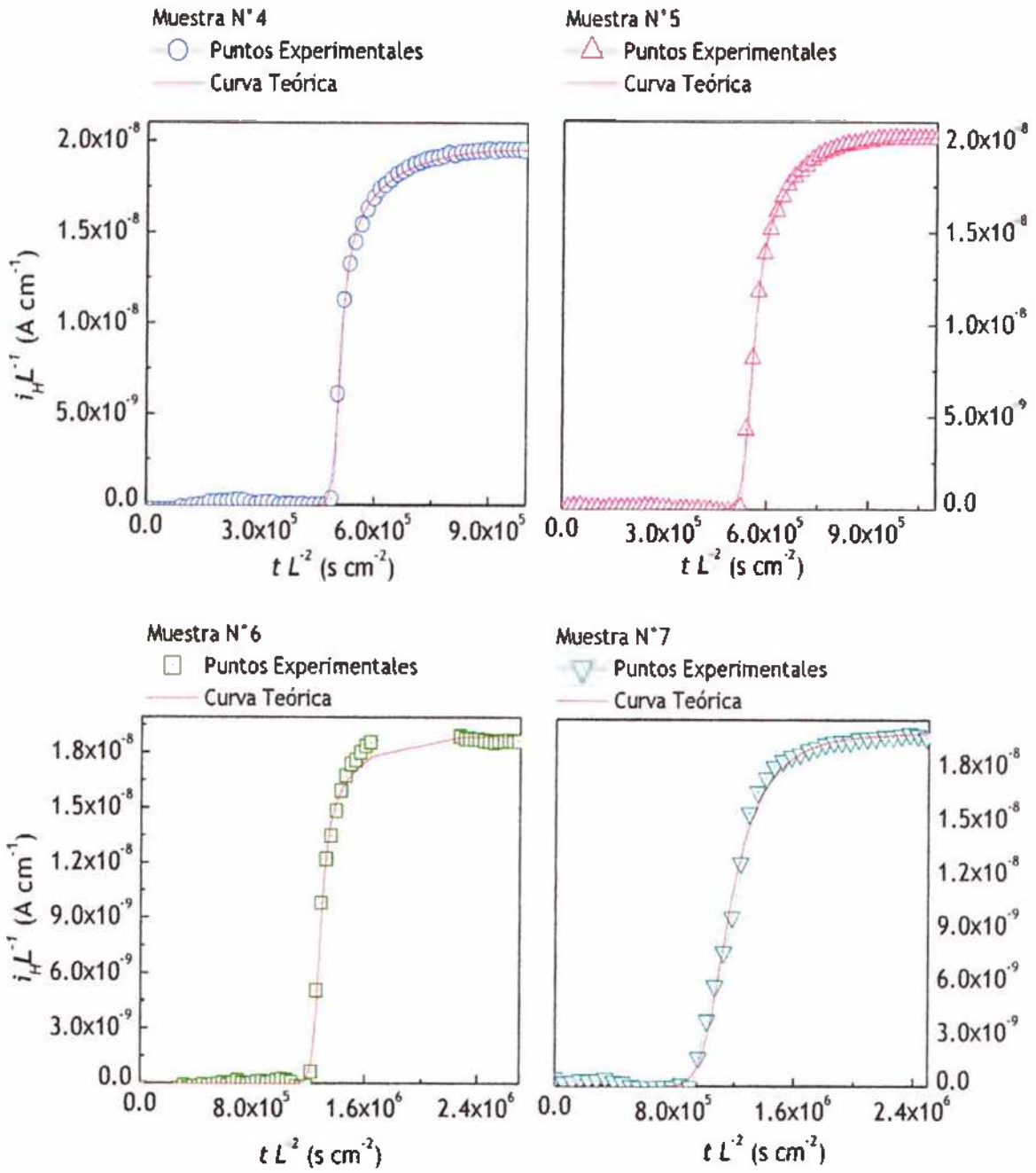


Figura 5.19. Primer transitorio creciente de permeación (c_i) de las muestras 4 y 5 con el 2,14% de reducción de espesor, y de las muestras 6 y 7 con el 5,67% de reducción de espesor.

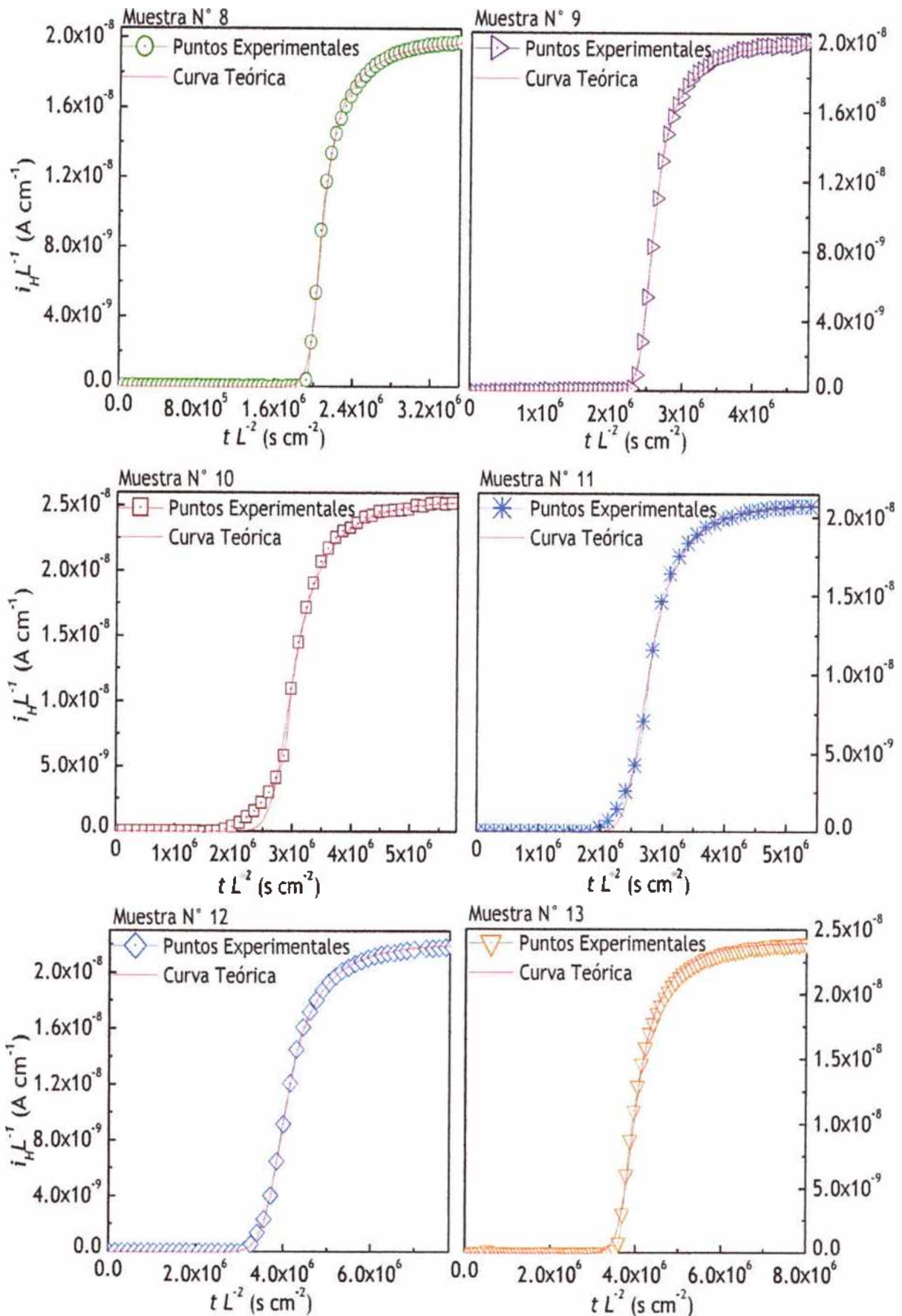


Figura 5.20. Primer transitorio creciente de permeación (c_1) de las muestras 8 y 9 con el 11,37% de reducción de espesor, de las muestras 10 y 11 con el 23,48% de reducción de espesor, la muestra 12 con el 41,45% de reducción de espesor y la muestra 13 con el 43,87% de reducción de espesor.

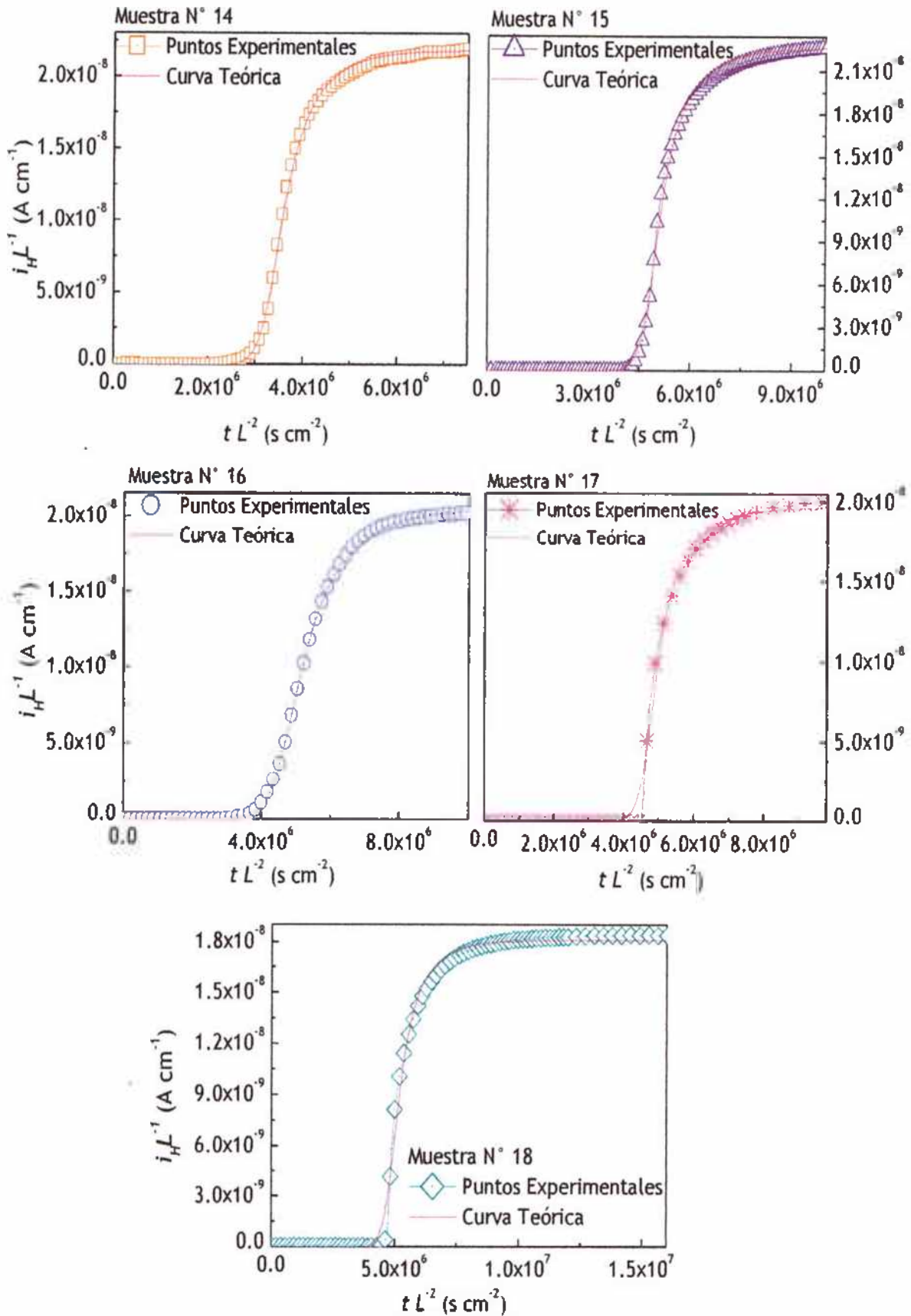


Figura 5.21. Primer transitorio creciente de permeación (c_i) de la muestra 14 con el 45,75% de reducción de espesor, la muestra 15 con el 66,24% de reducción de espesor, la muestra 16 con el 69,46% de reducción de espesor, la muestra 17 con el 69,98% de reducción de espesor y la muestra 18 con el 75,50% de reducción de espesor.

5.3. Variación de los parámetros de atrapamiento de hidrógeno con la deformación plástica

Intervalos de confidencialidad de los parámetros

Los valores de los parámetros de atrapamiento y difusión que se presentan en las tablas 5.1 y 5.3 corresponden a los valores óptimos obtenidos en los ajustes para las muestras en la condición CE donde se incluye el primer transitorio c_1 , mientras que para las muestras en la condición LF no se incluye el transitorio c_1 . De estos ajustes, se observó que los valores de ϕ_0 y ΔH_p están en general bien definidos. Por el contrario, los valores de $E_{b,w}$, N_w , $E_{b,s}$ y N_s mostraron una dispersión significativa. Esto se debe a que en algunos casos la desviación entre el transitorio calculado y el experimental es relativamente insensible al valor del parámetro en cuestión. El parámetro con la mayor dispersión observada fue el de la energía de unión de las trampas débiles $E_{b,w}$. Así que éste se definió como el parámetro crítico (p^*). Los valores superior e inferior del intervalo de confidencialidad de p^* se obtuvieron llevando a cabo ajustes sucesivos, así:

- Los parámetros ϕ_0 y ΔH_p se mantuvieron fijos y en sus valores óptimos.
- El parámetro crítico $E_{b,w}$ (p^*) se fijó en diferentes valores, cercanos de su valor óptimo.
- Los otros parámetros N_w , $E_{b,s}$ y N_s se dejaron variar.

Con lo anterior, diferentes valores de % Error correspondientes a la desviación cuadrática media que mide la calidad del ajuste fueron obtenidos y graficados vs. p^* . La curva resultante generalmente con forma parabólica se indica en la figura 5.22 para el caso de una de las muestras.

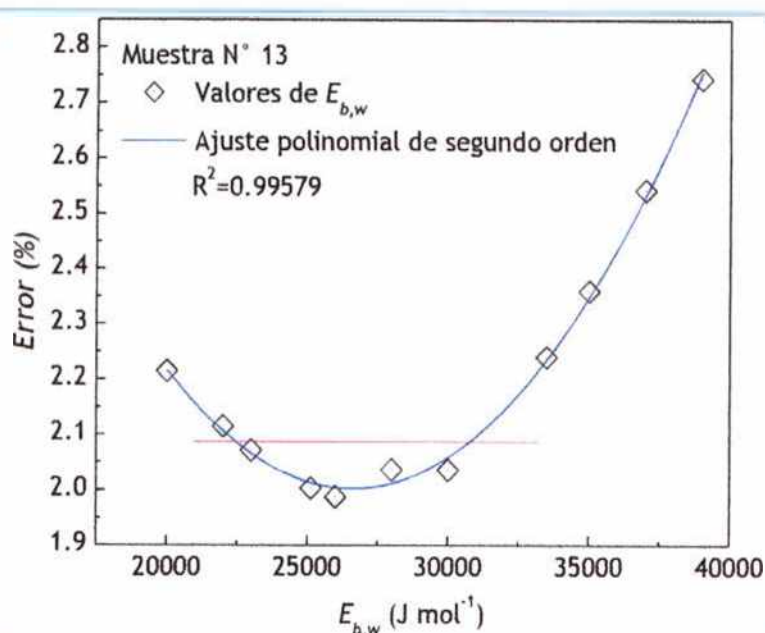


Figura 5.22. Método para determinar el intervalo de confidencialidad del parámetro crítico p^* en la muestra 13. En este caso el ajuste (curva azul) a los valores de $E_{b,w}$ (rombos) correspondió a un polinomio de segundo orden.

Los valores superior e inferior del intervalo de confidencialidad para el parámetro crítico (p^*_{min} y p^*_{max}) se fijaron arbitrariamente como los valores de p^* correspondientes a los puntos de intersección de la curva % Error vs. p^* con la línea horizontal (línea roja en figura 5.22) definida por % Error = % Error_{min} + 0,1%.

Los intervalos de confidencialidad para los otros parámetros N_w , $E_{b,s}$ y N_s fueron obtenidos como se indica a continuación:

- Primero, se hizo una rutina de ajuste, en la cual p^* se fijó en el valor de p^*_{min} y el resto de los parámetros se dejaron variar. De esta manera, se obtiene la primera cota para el intervalo de confidencialidad.
- La segunda cota del intervalo de confidencialidad se obtuvo repitiendo el procedimiento realizado anteriormente, pero en este caso fijando a p^* como p^*_{max} .

El procedimiento descrito anteriormente, no pudo realizarse para las muestras N° 16 (69,46 % ε_p) y N° 18 (75,50 % ε_p). En el caso de la muestra 16, esto fue porque la forma de la curva % Error vs. p^* no permite obtener un valor de p^*_{min} . De hecho a diferencia de todas las otras muestras el ajuste óptimo que se eligió en ella no corresponde al mínimo % Error arrojado por el programa de cálculo, dado que si así hubiese sido el valor de N_w óptimo sería muy superior a N_L . Así que los parámetros óptimos se eligieron fijando un valor de $E_{b,w}$ que estuviese comprendido entre los valores de 22 y 24 kJ/mol de las muestras 15 y 17 y que arrojase valores aceptables de los otros parámetros. Este valor fue de $E_{b,w} = 23$ kJ/mol.

Mientras que en el caso de la muestra N°18, la forma de la curva de % Error vs. p^* si permitió obtener los valores de p^*_{min} y p^*_{max} , pero al realizar el procedimiento descrito anteriormente para hallar los valores mínimos y máximos de N_w , $E_{b,s}$ y N_s se presentó el siguiente inconveniente: los valores de $E_{b,s\ min}$ y $E_{b,s\ max}$ resultaron ser inferiores al valor óptimo de $E_{b,s}$, análogamente los valores de $N_{s,max}$ y $N_{s,min}$ resultaron ser superiores al valor óptimo de N_s y por lo tanto las cotas de error no incluían el valor óptimo en estos dos parámetros. Así que se eligió el valor de $E_{b,s}$ óptimo como el mismo valor máximo mientras que el N_s óptimo como el valor mínimo en esta muestra.

En las figuras 5.23 y 5.24 se muestran los parámetros relacionados con las trampas débiles de todas las muestras, estos son N_w y $E_{b,w}$, que se obtuvieron por medio de los ajustes de las muestras en la condición CE donde se incluye el primer transitorio c_1 y para las muestras en la condición LF sin incluir el transitorio c_1 . En ellas, los valores óptimos de estos parámetros son los símbolos cuadrados. Para efectos gráficos se asignó un valor de % $\varepsilon_p = 0,001$ a las muestras con el 0% de deformación, correspondientes al material en la condición de entrega. Los valores óptimos N_w y $E_{b,w}$ de la muestra 16, se indicaron con un símbolo triangular verde y sin cotas de error en las figuras 5.23 a 5.28, por la explicación previamente postulada.

De la figura 5.23 se observó, que la variación de N_w con respecto a ε_p muestra la tendencia a incrementar en la medida que el material se encuentra con mayor deformación. También se observó que las cotas de error, correspondientes a algunas de las muestras con alta deformación plástica: 45,75; 41,45 y 66,24 % indican valores máximos de N_w superiores al valor de N_L posible y correspondiente a 0,8 mol/cm³ que es la densidad de los sitios intersticiales normales de la red INR en una estructura cúbica de Fe- α y que se indica en la figura como una línea horizontal roja. Es decir, bajo la consideración de que la difusión del H se da vía sitios INR no tienen sentido estos valores de N_w superiores a N_L .

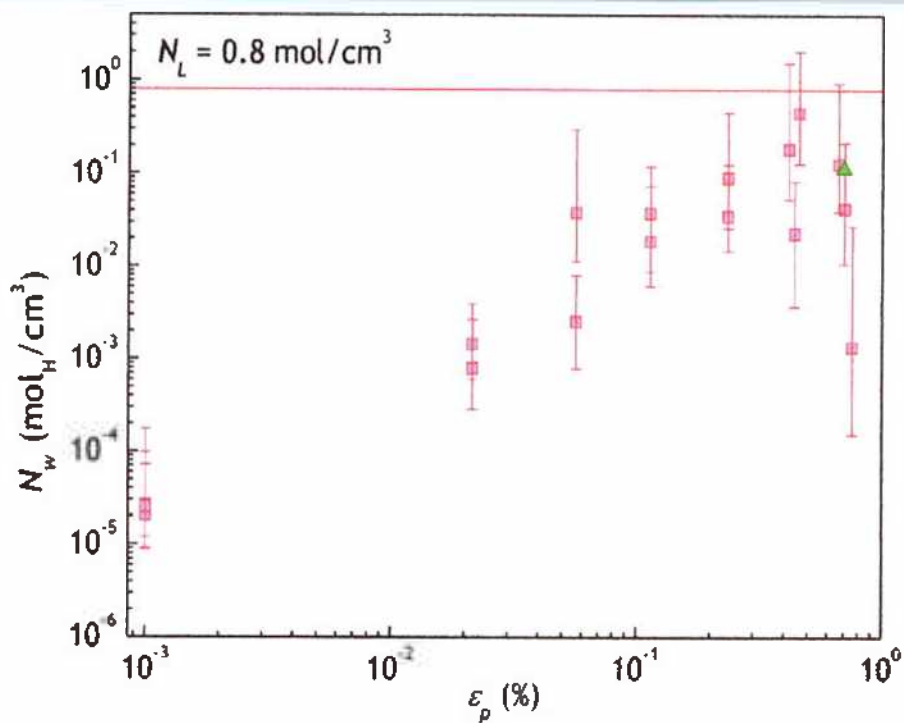


Figura 5.23. Variación de N_w en relación a la deformación plástica ($\% \epsilon_p$).

En la figura 5.24, se observó que la variación de $E_{b,w}$ con respecto a ϵ_p no indica una clara tendencia a aumentar o disminuir, es decir, la energía de unión de las trampas débiles no se ve significativamente afectada con la deformación plástica.

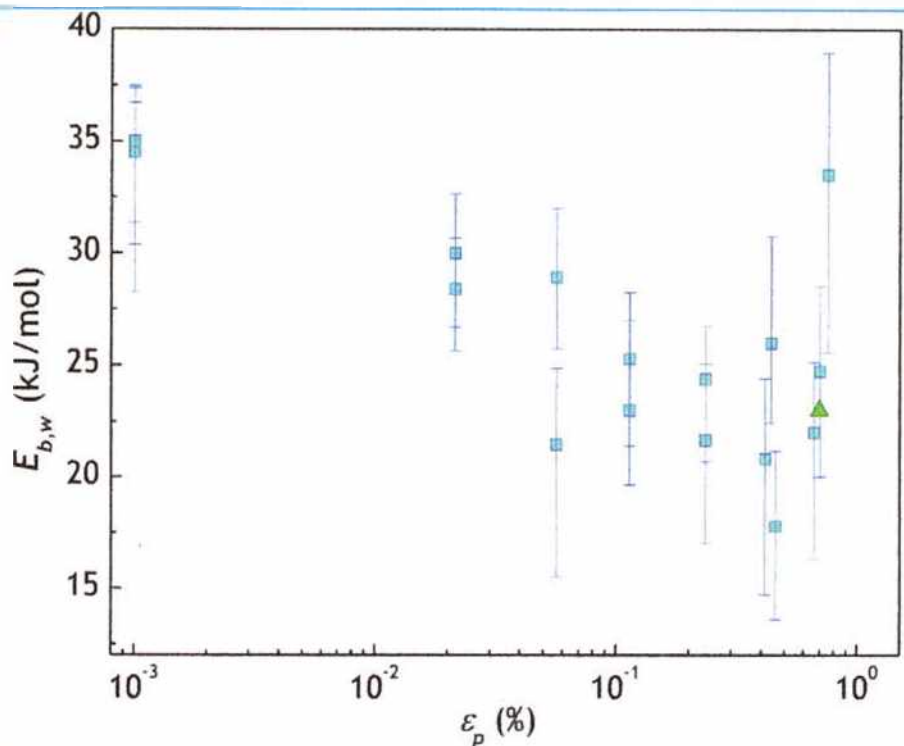


Figura 5.24. Variación de $E_{b,w}$ en relación a la deformación plástica ($\% \epsilon_p$).

En la figura 5.25, para el caso de las trampas fuertes, la densidad N_s muestra una tendencia clara, esto es, a medida de que la deformación plástica aumenta, los sitios correspondientes a las trampas fuertes se incrementan.

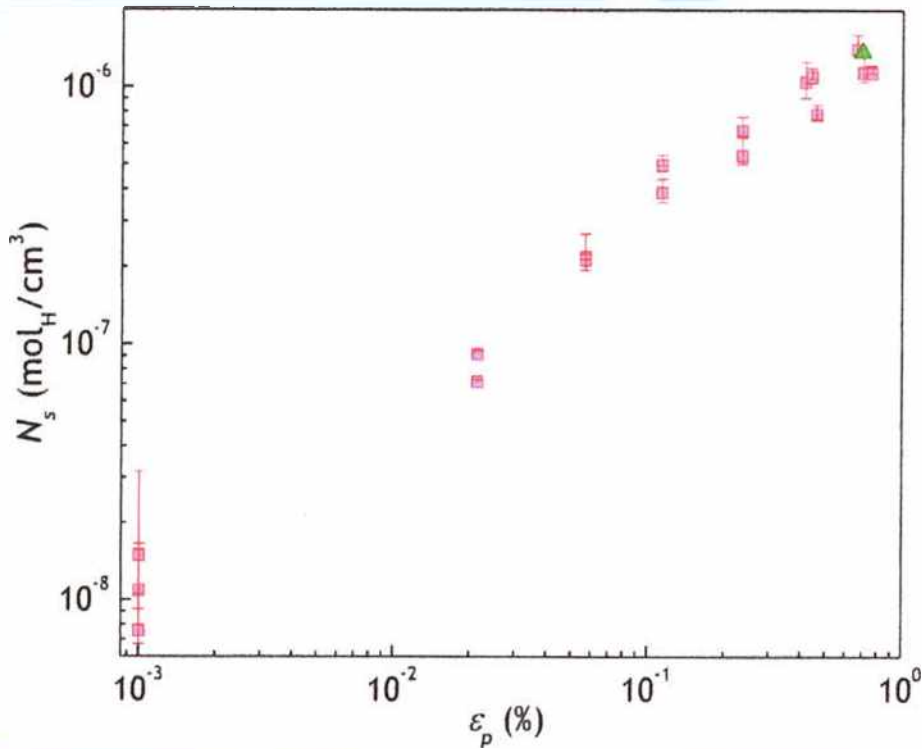


Figura 5.25. Variación de N_s en relación a la deformación plástica (% ϵ_p).

En cuanto a la energía de unión, $E_{b,s}$, en la figura 5.26, no hay una tendencia clara de aumentar o disminuir, si se comparan las muestras laminadas en frío entre sí, para cualquier grado de deformación. Sin embargo, en relación al material en la condición de entrega, las muestra laminadas si presentan claramente mayores energías de unión.

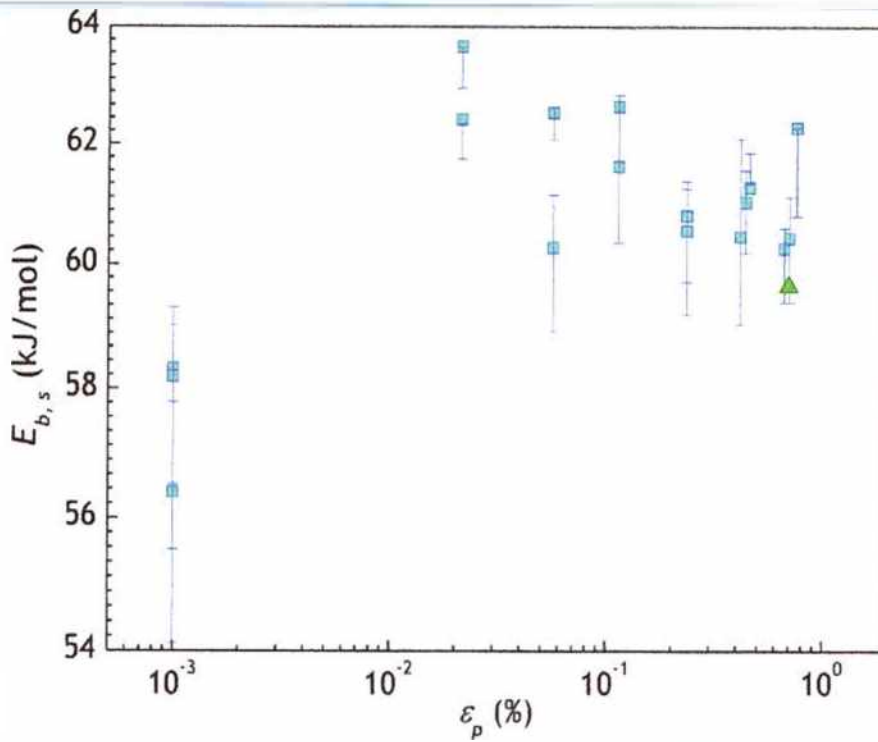


Figura 5.26. Variación de $E_{b,s}$, en relación a la deformación plástica ($\% \varepsilon_p$).

En las figuras 5.27 y 5.28 se compararon los parámetros de las trampas fuertes ($E_{b,s}$ y N_s) obtenidos para los primeros transitorios crecientes (c_1) a 30°C con los de los demás transitorios, de las muestras en la condición LF.

Para obtener los valores óptimos en los ajustes de los transitorios c_1 se mencionó al inicio de este capítulo el procedimiento llevado a cabo. Para determinar las cotas de error, se realizaron ajustes sucesivos alrededor del valor óptimo de uno de los parámetros de las trampas fuertes, en este caso $E_{b,s}$, de esta forma se permitió variar sólo el parámetro N_s y los demás permanecieron fijos en sus valores óptimos. De allí se obtuvo una curva similar a la de la figura 5.22, en este caso la curva es del $\% \text{Error}$ vs. $E_{b,s}$. Luego, se eligieron los valores de $E_{b,s \min}$ y $E_{b,s \max}$ resultantes de la intersección entre la curva y una línea horizontal fijada en el valor de $\% \text{Error}_{\min} + 0,1\%$. Una vez obtenidos $E_{b,s \min}$ y $E_{b,s \max}$ se realizaron dos ajustes para cada valor de $E_{b,s}$, variando N_s . Resultado de ello son los valores de $N_{s,\max}$ y $N_{s,\min}$ respectivamente.

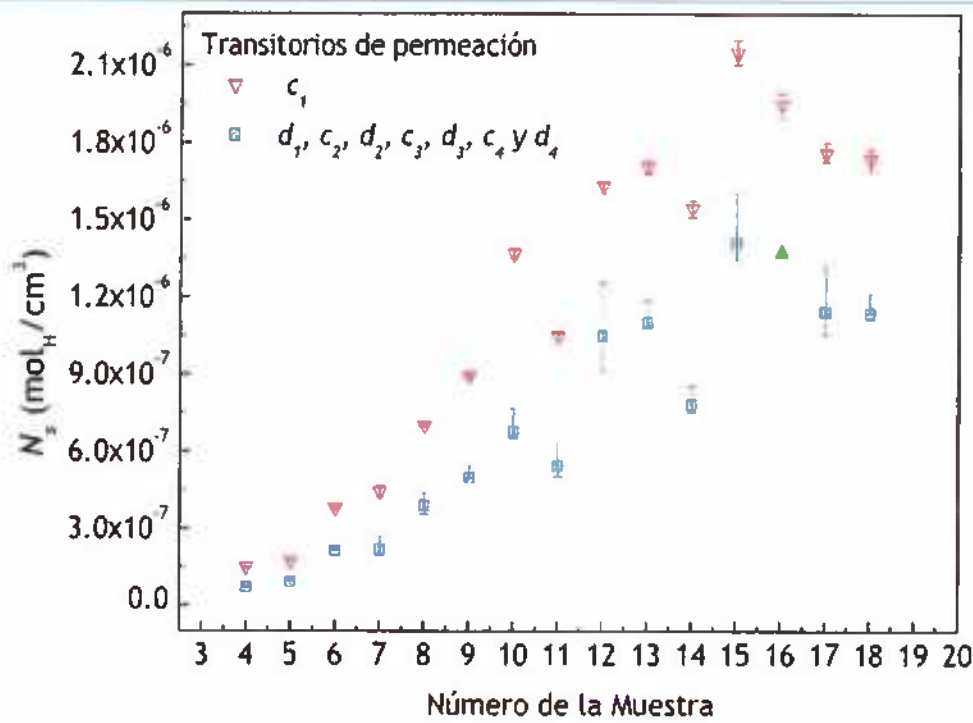


Figura 5.27. Variación de N_s en las muestras LF y comparación de este parámetro entre el ajuste para el primer transitorio c_1 y los demás transitorios $d_1, d_2, c_2, d_3, c_3, d_4$ y c_4 .

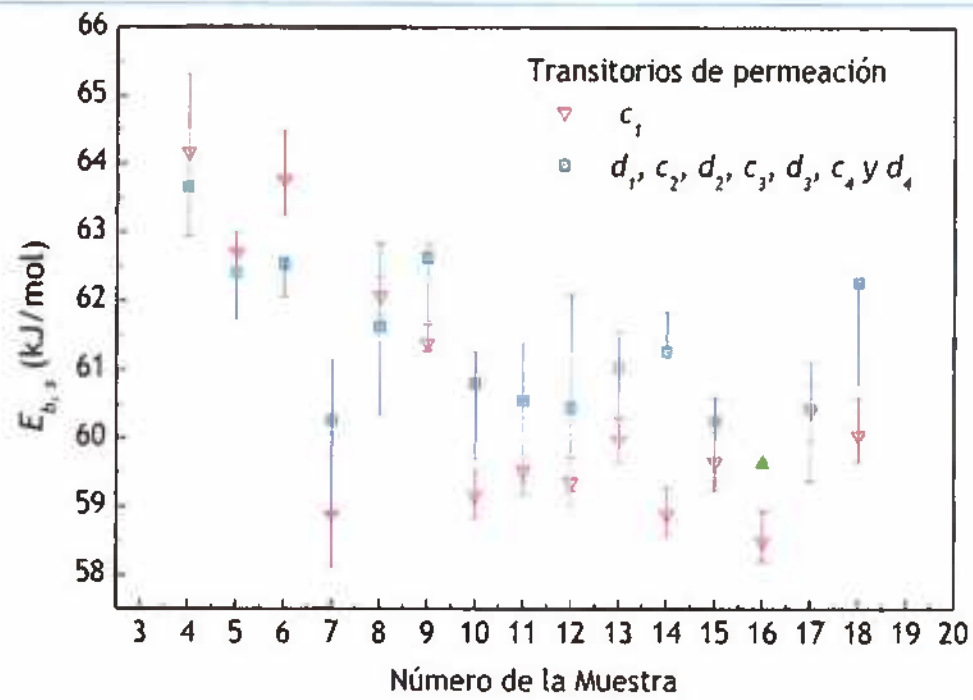


Figura 5.28. Variación de $E_{b,s}$ en las muestras LF y comparación de este parámetro entre el ajuste para el primer transitorio c_1 y los demás transitorios $d_1, d_2, c_2, d_3, c_3, d_4$ y c_4 .

De la figura 5.27, se observó claramente que existe la tendencia de incrementar la densidad de trampas fuertes con el incremento de la deformación plástica, en todos los casos. Además se observó que para todas las muestras la densidad de trampas fuertes N_s es claramente diferente y mayor en el primer transitorio de permeación c_1 que la densidad N_s ,

calculada en los subsiguientes transitorios y que además esta diferencia aumenta con el incremento del grado de deformación plástica del material.

En la figura 5.28, se observó que de 15 muestras los valores óptimos de $E_{b,s}$ en 10 de ellas son menores en el primer transitorio c_1 que en los subsiguientes. Además, se observó que de 14 muestras (sin considerar la muestra 16 que para los transitorios subsiguientes al primero c_1 no se le pudo calcular las cotas de error) 9 de ellas, tienen cotas de error que solapan los valores de $E_{b,s}$ entre el primer transitorio c_1 y los subsiguientes. Es por lo tanto que bajo estas observaciones se considera que la energía de unión no es significativamente diferente entre el primer transitorio c_1 y los subsiguientes en las muestras laminadas en frío.

5.4. Cálculo de espectros de desorción térmica TDS

En esta sección se muestran espectros de desorción térmica (TDS) teóricos que fueron calculados asumiendo que la desorción del H en una muestra con trampas está gobernada por el proceso de difusión en además se cumple el equilibrio local. Contrario a lo comúnmente indicado en la literatura [51], esto es que la desorción está gobernada por el proceso de desatrapamiento y no por la difusión.

Para ello, se empleó un programa cuyo código se escribió en lenguaje fortran y que se indica en el apéndice de esta tesis.

De esta forma se calcularon espectros de desorción teóricos para el material API 5L X60, en la condición CE y LF. Si estos espectros se validan a futuro con ensayos experimentales de TDS, se comprobaría que la desorción térmica del H es gobernada por el proceso de difusión.

También se evaluó la variación de las condiciones experimentales y del grado de deformación plástica del material sobre los espectros de desorción.

En cuanto a la representación de los espectros calculados, en el eje de las ordenadas se representó el flujo de H desorbido como su equivalente electroquímico ($i_H = J_H F$, siendo F la constante de Faraday) y en el eje de las abscisas la temperatura.

5.4.1. Efecto de la variación de las condiciones experimentales sobre los espectros TDS

Los espectros TDS dependen de las condiciones experimentales y de las características del material. Las *condiciones experimentales* estudiadas fueron: el espesor de la placa (L), el tiempo de espera (t_0), la velocidad de calentamiento (V) y la concentración de hidrógeno inicial en los sitios intersticiales normales de la red ($C_{L,0}$). En cuanto a las *características* del material se estudió el grado de deformación plástica.

A continuación, se presenta el efecto que tiene la variación de las condiciones experimentales en los espectros de desorción calculados para la muestra N° 10 deformada plásticamente en un 23,48 %. Los parámetros que se emplearon para el cálculo de los espectros TDS en esta muestra se indican en la tabla 5.6 y los parámetros de atrapamiento ($E_{b,w}$, $E_{b,s}$, N_w y N_s) fueron los obtenidos en los ajustes a los transitorios experimentales de permeación de esta muestra. En cuanto a la temperatura inicial (T_0), la temperatura final (T_f), V y t_0 se tomaron valores típicos de otros trabajos [52][108].

Estos parámetros fueron los de referencia, es decir los iniciales para la muestra N° 10 y la variación en cada uno de ellos permitirá evaluar su influencia en los espectros TDS.

Tabla 5.6. Parámetros de referencia para el cálculo de los espectros TDS en la muestra N° 10.

T_0 (°C)	T_f (°C)	V (°C/h)	t_0 (min)	$C_{L,0}$ (mol _H /cm ³)	L (cm)	$E_{b,w}$ (kJ/mol)	$E_{b,s}$ (kJ/mol)	N_w (mol/cm ³)	N_s (mol/cm ³)
25	827	200	15	$2,11 \times 10^{-09}$	$1,27 \times 10^{-01}$	24,38	60,80	$3,46 \times 10^{-02}$	$6,77 \times 10^{-07}$

5.4.1.1. Efecto de la velocidad de calentamiento (V)

El coeficiente de difusión cambia con la temperatura según una ecuación tipo Arrhenius, esto es aumenta a una mayor temperatura y por lo tanto el tiempo para que la difusión ocurra es menor. Esto se demuestra en la figura 5.29 A, donde a medida que V aumenta, es decir a medida que el tiempo del ensayo es menor, el pico de desorción resultante se desplaza hacia mayores valores de temperatura.

Al variar este parámetro, se encontró que se esperaría un pico de desorción térmica entre las temperaturas de 100 y 200 °C.

En este punto es importante aclarar lo siguiente: el área bajo la curva en los espectros de desorción (i_H [A/cm²] vs T [°C]) está *relacionada* con la cantidad de H desorbido durante el ensayo de permeación según la siguiente ecuación:

$$Q = \int_{T_i}^{T_f} J_H \cdot A \cdot \frac{dT}{V} \quad (5.1)$$

Donde Q es la cantidad de H desorbido [mol_H], J_H [mol_H cm⁻² s⁻¹] es el flujo de H que atraviesa un área de sección transversal A [cm²], T_i y T_f son las temperaturas inicial y final respectivamente.

Esta ecuación 5.1 resulta al hacer un cambio de variable en la ecuación 5.2, dado que la velocidad de calentamiento es $V = dT / dt$.

$$Q = \int_{t_i}^{t_f} J_H A dt \quad (5.2)$$

En la ecuación anterior dt [s] es el cambio de tiempo en el cual el flujo de hidrógeno atraviesa el área de sección transversal A , t_i y t_f son los tiempos inicial y final respectivamente.

Por lo tanto en los espectros de la figura 5.29 A, donde V es el parámetro que se varía y los otros permanecen constantes, el área bajo la curva no es proporcional a un aumento o disminución del H desorbido. Para todas las variaciones de V en la figura 5.29 A la cantidad de H desorbido es la misma. Dicho de otra forma, cambiar la velocidad de calentamiento no genera que la muestra quede cargada con más o menos H.

Además queda claro según la ecuación 5.1 que para hallar Q , el área bajo la curva de este gráfico hay que dividirla por V que es diferente en cada caso y por lo tanto Q sería igual para todas las variaciones de V . Esto último ocurre siempre y cuando el H cargado inicialmente sale en su totalidad durante el ensayo de desorción, es decir si no hay trampas irreversibles.

En los otros espectros de desorción: figuras 5.29 B, 5.30 A y B, 5.31, donde V es constante, el área bajo la curva que se observa si es un indicio de la cantidad de H que se desorbe. Es decir en estos casos, cuando V es constante, si los picos son más anchos o más altos y por ende hay mayor área bajo ellos es porque el material desorbió más H durante el ensayo, o en otras palabras el material contenía más H al iniciarse el ensayo. Esto último porque durante todo el ensayo de desorción, todo el H que es cargado inicialmente es desorbido.

5.4.1.2. Espesor (L)

El mayor tamaño del espécimen, es decir, el mayor espesor en el caso de una placa plana causa un aumento del camino de difusión y una mayor dificultad para evacuar el hidrógeno contenido en las trampas. Por otra parte, el aumento del tamaño causa mayor cantidad de retención de H. En consecuencia, como se observa en la figura 5.29 B al incrementar L aumenta el área del pico por la mayor cantidad de H detectado y además hay un corrimiento del pico del TDS hacia mayores temperaturas. En este caso los picos de desorción que se esperarían están en el rango de temperaturas entre 138°C a 375°C. Estos espesores abarcan los de las muestras empleadas en esta tesis.

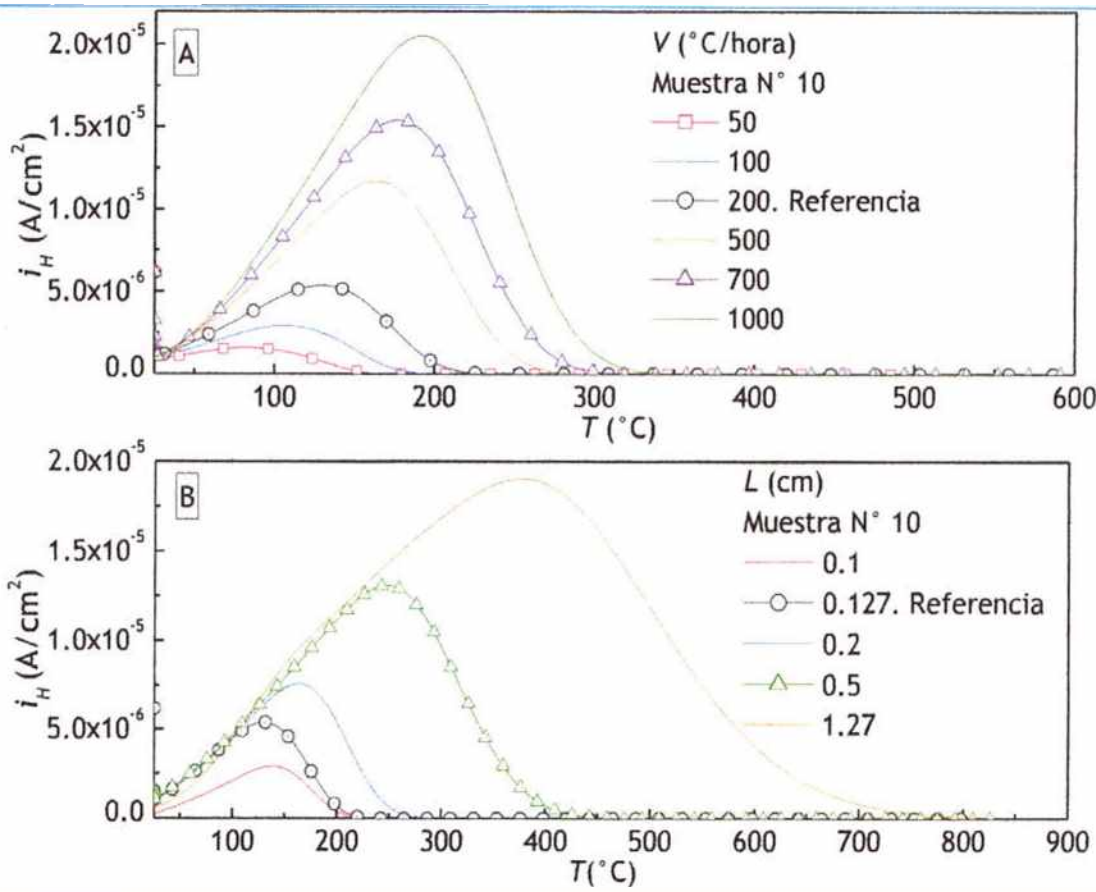


Figura 5.29. Efecto de la velocidad de calentamiento A) (V) y del espesor B) (L) en los espectros TDS.

5.4.1.3. Concentración de hidrógeno inicial en sitios normales de la red ($C_{L,0}$)

La concentración de hidrógeno es directamente proporcional a la actividad (a_H), esto es:

$C_{L,0} = \frac{\phi}{D_L} \times a_H$. Para calcular esta variable, se consideró la temperatura inicial del ensayo

de desorción de 25 °C. Según el tipo de carga que se emplee, por ejemplo carga catódica o gaseosa, la actividad de hidrógeno varía y por ende $C_{L,0}$. En este trabajo se empleó carga gaseosa con un 1 bar de presión, por ende la actividad se consideró igual a 1 y $C_{L,0} = 2,11 \times 10^{-9} \text{ mol}_H/\text{cm}^3$. En la figura 5.30 A, se observa que las variaciones de $C_{L,0}$ no generan grandes desplazamientos del pico de desorción. Mientras que el área bajo el pico sí cambia considerablemente. Para valores menores de $C_{L,0}$, la cantidad de hidrógeno desorbido disminuye, lo que es consecuente con el hecho de que a menor actividad de hidrógeno la muestra quedará menos cargada. De este gráfico se observa como a menor $C_{L,0}$, es decir para muestras con menos carga de H, la temperatura de los picos asociadas a las trampas se encuentran en valores superiores. Esto se explica porque para bajos valores de $C_{L,0}$ la mayor parte del H presente en la muestra se encuentra ligado a las trampas de alta energía. En cambio, para valores altos de $C_{L,0}$, la mayor parte del H presente en la muestra está ligada a las trampas débiles y por lo tanto en este último caso el pico de desorción está más corrido hacia valores más bajos de temperatura, que corresponden menores

energías de unión. De esta figura se observó que el pico de desorción debe ubicarse entre 120°C y 150°C.

5.4.1.4, Tiempo de espera (t_0)

El tiempo de espera, se define como el tiempo que transcurre entre la finalización de la carga con hidrógeno de la muestra y el inicio del barrido de temperatura. Durante el tiempo de espera el espécimen libera hidrógeno a temperatura ambiente, que en general coincide aproximadamente con la temperatura inicial del experimento. Se observa, en la figura 5.30 B que hay una moderada dependencia del pico de TDS con t_0 . Sin tiempo de espera el máximo del pico se localiza en 128,89°C; para 15 minutos no hay una variación importante y el pico se desplaza a 129,44°C. Por otra parte, el área bajo el pico disminuye a medida que aumenta el tiempo de espera. El tiempo de espera es prácticamente equivalente a reducir la concentración inicial de H, de ahí la semejanza entre las figuras 5.30 A y B. De esta figura se observó que el pico de desorción debe ubicarse entre 130°C y 150°C.

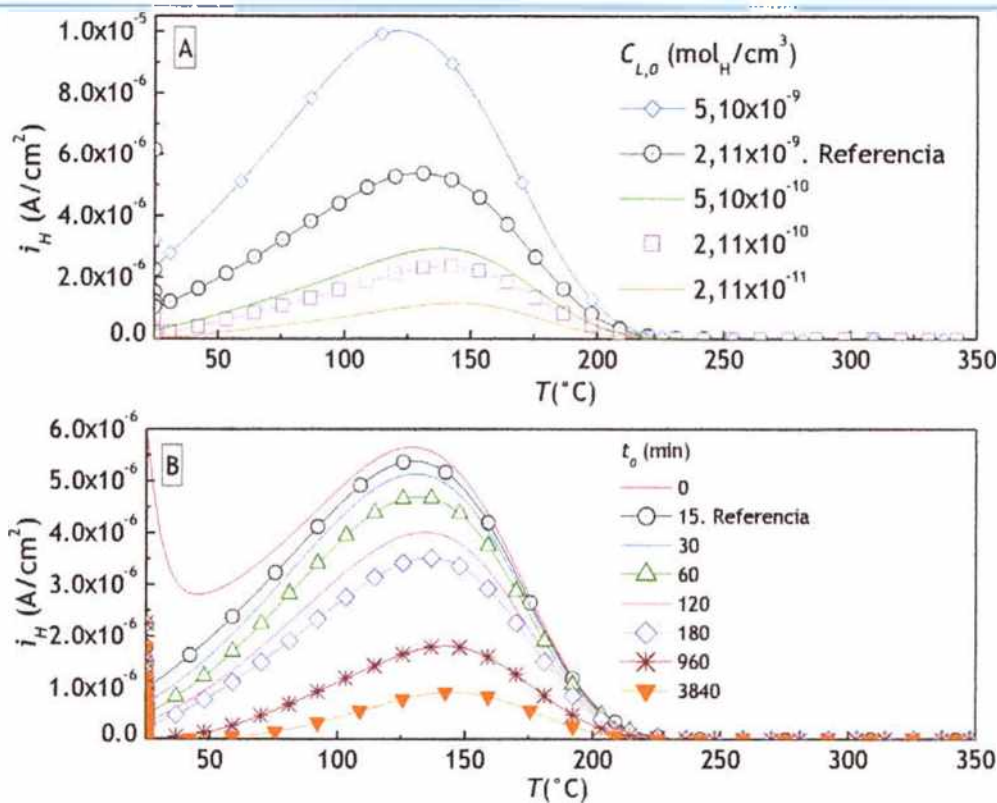


Figura 5.30. Efecto de la concentración de H inicial A) ($C_{L,0}$) y del tiempo de espera B) (t_0) en los espectros TDS.

De todas las condiciones experimentales, es el espesor es la que genera la mayor variación en la posición del pico de desorción térmica.

5.4.1.5. Efecto de la deformación plástica ($\% \varepsilon_p$) en los espectros TDS

Previamente se analizó el efecto que tienen las condiciones experimentales en los espectros TDS, a continuación se analiza el efecto de la deformación plástica por laminación en frío.

En la tabla 5.7 se indican los parámetros calculados en los ajustes teóricos de las muestras con diferente grado de deformación plástica, empleados para determinar los espectros TDS que se muestran en la figura 5.31. Las variables experimentales (T_0 , T_f , V y t_0) fueron las mismas que las indicadas en la tabla 5.6, el espesor se consideró constante ($L = 1\text{ mm}$). Los valores de $C_{L,0}$ obtenidos en cada muestra fueron promediados y el valor promedio de $C_{L,0} = 1,84 \times 10^{-9} \text{ mol}_H/\text{cm}^3$ fue el que se fijó para el cálculo de los espectros.

Tabla 5.7. Parámetros de las muestras con diferente grado de deformación plástica ($\% \varepsilon_p$),

N° Muestra	ε_p (%)	$E_{b,w}$ (kJ/mol)	$E_{b,s}$ (kJ/mol)	N_w (mol/cm ³)	N_s (mol/cm ³)
2	0	35,00	56,40	$2,05 \times 10^{-05}$	$1,49 \times 10^{-08}$
5	2,14	30,00	62,42	$7,96 \times 10^{-04}$	$9,15 \times 10^{-08}$
6	5,67	28,93	62,53	$2,53 \times 10^{-03}$	$2,14 \times 10^{-07}$
9	11,37	25,30	62,63	$1,87 \times 10^{-02}$	$4,97 \times 10^{-07}$
10	23,48	24,38	60,80	$3,46 \times 10^{-02}$	$6,77 \times 10^{-07}$
13	43,87	26,00	61,03	$2,26 \times 10^{-02}$	$1,10 \times 10^{-06}$
14	45,75	17,80	61,30	$4,50 \times 10^{-01}$	$7,83 \times 10^{-07}$
17	69,98	24,75	60,43	$4,21 \times 10^{-02}$	$1,14 \times 10^{-06}$
18	75,50	33,50	62,28	$1,35 \times 10^{-03}$	$1,14 \times 10^{-06}$

De la figura 5.31, se observa que la deformación plástica tiene efecto en los espectros TDS. Así, al incrementar $\% \varepsilon_p$ el pico de desorción es más alto y además hay un leve corrimiento de éste hacia mayores valores de temperatura. Este corrimiento de temperatura no se notó en la muestra con el mayor grado de deformación plástica (75,50 %), pero si en las otras muestras deformadas.

Nagumo y col. [109] indicaron que el incremento del grado de deformación plástica está asociado a una mayor cantidad de H desorbido, es decir picos más altos, y un mayor retraso en la desorción del H es decir a temperaturas de pico mayores que a su vez están asociadas a energías de atrapamiento mayores.

Por otro lado, en las figuras 5.29, 5.30 los espectros denominados de “referencia” y los espectros de la figura 5.31, tienen un solo pico. Este resultado es contrario a las expectativas de observar dos picos en los espectros TDS, ya que el material API 5L X60 en la condición CE y LF contiene dos tipos de trampas, las débiles y las fuertes. A pesar de

ello se cree que el hecho de que los dos picos no estén resueltos no quiere decir que no estén presentes.

Ju Son y col [52], consideran dos tipos de trampas son consideradas, bordes de grano con una energía de unión de $E_b = 49$ kJ/mol y dislocaciones con una energía de unión de $E_b = 44$ kJ/mol. Tanto en los espectros TDS experimentales como en los calculados numéricamente, no observaron dos picos de desorción. La razón de esto lo atribuyen a la cercanía de las energías, que hace que los espectros se superpongan. En su trabajo encontraron que si las energías de unión diferían en 15 kJ/mol ($E_{b,1} = 40$ kJ/mol y $E_{b,2} = 55$ kJ/mol) podría notarse los dos picos de desorción.

Este resultado no se aplicaría a esta tesis, donde los valores de las trampas débiles y fuertes difieren en un valor de 35 kJ/mol en promedio, como se detalla en la sección 6.5.1 del capítulo N° 6, aun así no se observaron los dos picos.

Otros autores como lo son Nagumo y col. [109], Choo y Lee [51], también indican que la identificación de las trampas para el H por medio de ensayos de TDS tiene como limitante la superposición de los picos de desorción, así por ejemplo, esto puede ocurrir para el caso de defectos tales como bordes de grano, dislocaciones y micro vacancias.

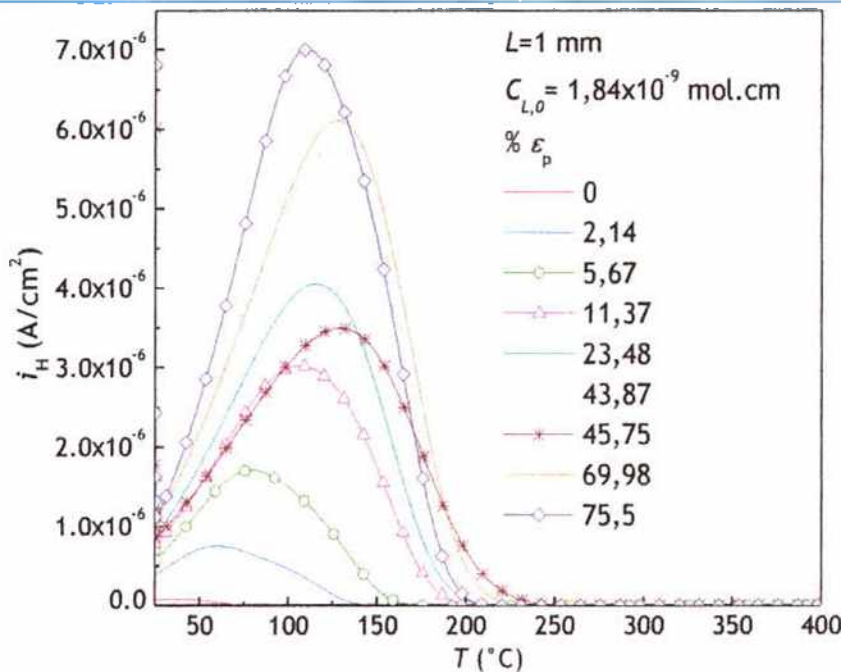


Figura 5.31. Efecto de la deformación plástica (% ϵ_p) en los espectros de desorción.

5.4.2. Cálculo de la cantidad de hidrógeno en las muestras

Para cada paso de tiempo (dt), hay una cantidad de H remanente en la muestra ($q_{H,rem}$ /mol_H cm²) que debe cumplir con la siguiente ecuación de balance de masa $q_{H,0} = q_{H,sol} + q_{H,rem}$, donde $q_{H,0}$ es la cantidad de H inicial o total antes de iniciar el

ensayo ($t = 0$) que permanece constante durante todo el ensayo y $q_{H,sat}$ es la cantidad de H instantánea que sale de ella. La cantidad $q_{H,0}$ se calcula con la siguiente ecuación:

$$q_{H,0} / \text{mol}_H \text{ cm}^{-2} = \left\{ C_{L,0} + \frac{K_1 C_{L,0}}{1 + K_1 C_{L,0}} \times N_1 + \frac{K_2 C_{L,0}}{1 + K_2 C_{L,0}} \times N_2 \right\} \times L \quad (5.1)$$

Donde $C_{L,0}$ es la concentración inicial de H en los sitios normales de la red; K_1 y K_2 son las constantes de equilibrio para las trampas con energías de unión $E_{b,1}$ y $E_{b,2}$; N_1 y N_2 son las densidades de las trampas del tipo 1 y 2, y L es el espesor de la muestra.

Por otro lado, para calcular la cantidad de H remanente en cada capa ($q_{H,rem-i}$) primero se debe determinar C_L en cada paso dt , lo cual se realiza aplicando el método de Newton-Raphson. De esta manera, $q_{H,rem-i}$ se calcula con la siguiente ecuación:

$$q_{H,rem-i} / \text{mol}_H \text{ cm}^{-2} = \left\{ C_L + \frac{K_1 C_L}{1 + K_1 C_L} \times N_1 + \frac{K_2 C_L}{1 + K_2 C_L} \times N_2 \right\} \times \frac{L}{M} \quad (5.2)$$

Donde L/M es el espesor de cada capa. Finalmente la $q_{H,rem}$ total remanente en la muestra sería la suma de $q_{H,rem-i}$ de todas las capas. En este trabajo, para realizar el cálculo numérico, se dividió el semiespesor de la muestra ($L/2$) en 50 capas. Basta con analizar el semiespesor dada la simetría que se asume para el proceso de desorción.

En la tabla 5.8, se reportan los valores de $q_{H,0}$ ó q_H total desorbido a través del espesor total L en cada una de las muestras correspondientes a la figura 5.31. Se observa que a excepción de la muestra con el 45,75% de deformación, la cantidad $q_{H,0}$ incrementó con el incremento de la deformación plástica, es decir que el hidrógeno atrapado bajo las mismas condiciones de carga es mayor para una muestra con mayor grado de deformación plástica.

Tabla 5.8. Contenido de H total ($q_{H,0}$) en las muestras deformadas plásticamente, considerando un espesor $L = 1\text{mm}$,

% ϵ_p	$q_{H,0} / \text{A s cm}^{-2}$
0	$6,44 \times 10^{-04}$
2,14	$3,44 \times 10^{-03}$
5,67	$7,33 \times 10^{-03}$
11,37	$1,38 \times 10^{-02}$
23,48	$1,79 \times 10^{-02}$
43,87	$2,49 \times 10^{-02}$
45,75	$1,79 \times 10^{-02}$
69,98	$2,71 \times 10^{-02}$
75,5	$2,86 \times 10^{-02}$

Capítulo N° 6

Análisis de Resultados y Discusiones

En este capítulo se analizan y discuten los resultados obtenidos de los parámetros de permeación y atrapamiento, cómo éstos fueron afectados según el estado del material, su microestructura y las condiciones del ensayo. Por lo tanto el análisis y discusión abarca tanto lo obtenido experimentalmente: caracterización, ensayos de permeación de hidrógeno, ensayos de permeación con tensión simultánea, determinación de densidad de dislocaciones por difracción de rayos X; como también los resultados calculados matemáticamente para solucionar las leyes de la difusión: ajustes a los transitorios experimentales para calcular energías de unión (E_b) y densidades de trampas (N). A lo largo del capítulo se validarán los resultados y el análisis comparando con lo reportado por otros autores en la literatura.

6.1. Estado estacionario y coeficiente de permeación (ϕ)

A partir de los transitorios de permeación crecientes y decrecientes realizados a las muestras del material API 5L X60 en la condición de entrega (CE) y deformado plásticamente por laminación en frío (LF), se analizó el estado estacionario obtenido y que a su vez se relaciona con el coeficiente de permeación ϕ .

De las ecuaciones (2.29) y (2.48), se puede tener una expresión para ϕ , similar a la ley de Sieverts, esto es $C_0 = (\phi/D) \times \sqrt{pH_2}$ que demuestra cómo el coeficiente ϕ está relacionado con la solubilidad del H en el acero (C_0) y además que depende entre otras variables directamente del flujo en el estado estacionario (J_{Hee}), ya que $\phi \times \sqrt{pH_2} = J_{Hee} \times L$. Es por esto que se analiza el estado estacionario ($i_{Hee} = J_{Hee} \times F$) de los transitorios obtenidos para las muestras en la condición CE y LF, a las temperaturas de 30°C, 50°C y 70°C que se muestran en las figuras 4.6 a 4.23, como indicativo de la solubilidad del H en el acero API 5L X60.

De estas figuras, se observó que la temperatura afecta el coeficiente ϕ según un comportamiento tipo Arrhenius, descrito por la ecuación $\phi = \phi_0 \times \exp(-\Delta H_p / RT)$. Esto se representó en la figura 4.24 donde ϕ del material en la condición CE y LF es un poco menor pero del mismo orden de magnitud que el ϕ del hierro puro indicado por Riecke [41], y Kumnick y Johnson [70], y prácticamente igual a lo reportado por Miller y col. [100] para un hierro α Armco de 0,017 %C.

El resultado anterior sugiere que la difusión del H se da a través del salto de él entre los sitios intersticiales normales de la red (INR) y que el estado estacionario de este proceso se alcanza una vez que los sitios trampa se llenan y el proceso de atrapamiento - desatrapamiento del H atómico alcanza el equilibrio.

Otro resultado es que la solubilidad no es afectada por el grado de deformación plástica $\% \varepsilon_p$, pues es la misma a una determinada temperatura.

Otro aspecto importante relacionado con ϕ , esto es con el estado estacionario que alcanzan los transitorios de permeación es el tipo de carga de H empleada, ya sea catódica o gaseosa. En esta tesis se utilizó carga gaseosa y comparando con ciertos trabajos de permeación en la literatura, se encontraron ciertas ventajas al emplear este tipo de carga. Por ejemplo, en los experimentos de permeación realizados por H. M. Ha y col. [106], donde emplearon carga catódica, no se alcanzó un estado estacionario definido en los transitorios, sino que la densidad de corriente de H (i_H [$\mu\text{A}/\text{cm}^2$]) en la superficie de salida de la membrana continuaba aumentando. Esto se debe probablemente a cambios que ocurren en la superficie de entrada, asociados a reacciones en ella.

Continuando con la comparación de los valores en el estado estacionario reportados por H. M. Ha y col [106] y los obtenidos en esta tesis, se llevó a cabo el siguiente análisis.

En realidad H. M. Ha y col., logran en sus ensayos transitorios que alcanzan estados “cuasi estacionarios” con densidades de corriente i_H del orden de $2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ y como el espesor de la membrana ensayada fue de $472 \mu\text{m}$, obtuvieron densidades de corriente normalizadas ($i_{Hee} \times L$) del orden de $0,94 \times 10^{-7} \text{ A}/\text{cm}$. No se mencionó la temperatura del ensayo de permeación, se supone entonces que es ambiente, $- 25^\circ\text{C}$. Al corregir esta densidad de corriente normalizada a 30°C para poder compararla con los valores obtenidos en esta tesis, se calculó el factor de corrección como la relación entre los coeficientes de permeación a 30°C y 25°C ($\phi_{(30^\circ\text{C})} / \phi_{(25^\circ\text{C})}$), considerando una entalpía de permeación ΔH_p de $34,30 \text{ kJ}/\text{mol}$. Como resultado el factor fue de 1,25. Es decir, que se tendría un valor de densidad de corriente normalizada de $1,2 \times 10^{-7} \text{ A}/\text{cm}$ a 30°C para las condiciones experimentales con las que trabajaron H. M. Ha y col.

Por otra parte, los valores de $i_{Hee} \times L$ observados en esta tesis, para la permeación con carga en fase gaseosa a $pH_2 = 1\text{bar}$ en el acero API 5L X60 en la condición CE a 30°C , fueron de aproximadamente $2,04 \times 10^{-8} \text{ A}/\text{cm}$, como se muestra en la tabla 6.1.

Tabla 6.1. Valores de $i_{Hee} \times L$ para los transitorios a 30°C, de las muestras en la condición CE.

	TRANSITORIO			
	30° C, 1 ^{er}		30° C, 2°	
	$i_{Hee} \times L$ (A/cm)			
L (cm)	crecientes	decrecientes	crecientes	decrecientes
0,237	$2,63 \times 10^{-08}$	$2,44 \times 10^{-08}$	$1,88 \times 10^{-08}$	$2,06 \times 10^{-08}$
0,157	$2,01 \times 10^{-08}$	$2,03 \times 10^{-08}$	$2,00 \times 10^{-08}$	$2,01 \times 10^{-08}$
0,0576	$1,87 \times 10^{-08}$	$1,83 \times 10^{-08}$	$1,83 \times 10^{-08}$	$1,84 \times 10^{-08}$
Promedio	$2,17 \times 10^{-08}$	$2,10 \times 10^{-08}$	$1,90 \times 10^{-08}$	$1,97 \times 10^{-08}$
Promedio total	$2,04 \times 10^{-08}$			

Los valores de la densidad de corriente normalizada del trabajo de H. M. Ha y col. son entonces superiores a los de esta tesis en un factor de $12/2,04 = 6$. Además, hay una relación entre $i_{Hee} \times L$ y la actividad a_H , que se expresa según la ecuación 6.1:

$$i_{H,ee} \times L = \phi_{(T)} a_H F$$

(6.1)

Donde, F es la constante de Faraday.
Por lo tanto, la actividad de hidrógeno que H. M. Ha y col. alcanzaron empleando carga catódica es 6 veces comparada con la de esta tesis que es 1. A una actividad de hidrógeno mayor, se espera que las trampas de alta energía inicialmente vacías se llenen más rápido.

Todo lo anterior se traduce en otras palabras en que el ensayo empleando carga de H en fase gaseosa como es el caso de esta tesis, implica varias ventajas en relación a los ensayos de permeación empleando carga catódica, estos son: a) las actividades de H son menores, por lo tanto el tiempo en el que ocurre la difusión de H en la membrana será mayor, esto conlleva a que se pueda ver mejor el retraso que se da a determinada temperatura en los transitorios de permeación como consecuencia del atrapamiento del H en sitios de alta energía, b) se logra una concentración de hidrógeno en la superficie de entrada constante (C_0) y bien definida durante todo el proceso de permeación, puesto que el ingreso del H al material conlleva a reacciones de equilibrio, mientras que en la carga catódica la inserción del H en el material involucra reacciones de estado estacionario y por lo tanto el C_0 puede variar durante el tiempo del ensayo de permeación, según ocurran este tipo de reacciones.

6.2. Coeficiente de difusión (D)

El coeficiente de difusión es un parámetro que puede relacionarse con la velocidad del movimiento atómico del H que difunde a través de una membrana de permeación. Por lo tanto, la presencia de trampas en el material API 5L X60, tanto en la condición CE como en la condición LF, se demuestra en primer análisis por la comparación de los valores obtenidos del coeficiente de difusión aparente (D_{ap}) en los ensayos de permeación de hidrógeno que se indicaron en las tablas 4.6 y 4.7, del capítulo N°4, para el rango de temperaturas estudiado, con el coeficiente de difusión de la red libre de defectos (D_L). Este último para el caso del hierro puro recocido, según la siguiente ecuación:

$$D_L = D_{0,L} e^{-\frac{E_D}{RT}} \quad (6.2)$$

Donde: $D_{0,L} = 5,12 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ y $E_D = 4150 \text{ J mol}^{-1}$.

El D_L del hierro puro es siempre mayor que el D_{ap} para cualquiera de las condiciones del acero API 5L X60, tanto para los transitorios crecientes y decrecientes así como para cualquier método de cálculo empleado. Esto se presenta en la figura 6.1, para una de las muestras en la condición CE y algunas LF, el D_{ap} fue calculado por el método del *time-lag*, para los transitorios crecientes, aunque igual resultado se obtuvo para los D_{ap} calculados por el método del *tiempo tangente*, para los transitorios crecientes y para las demás muestras.

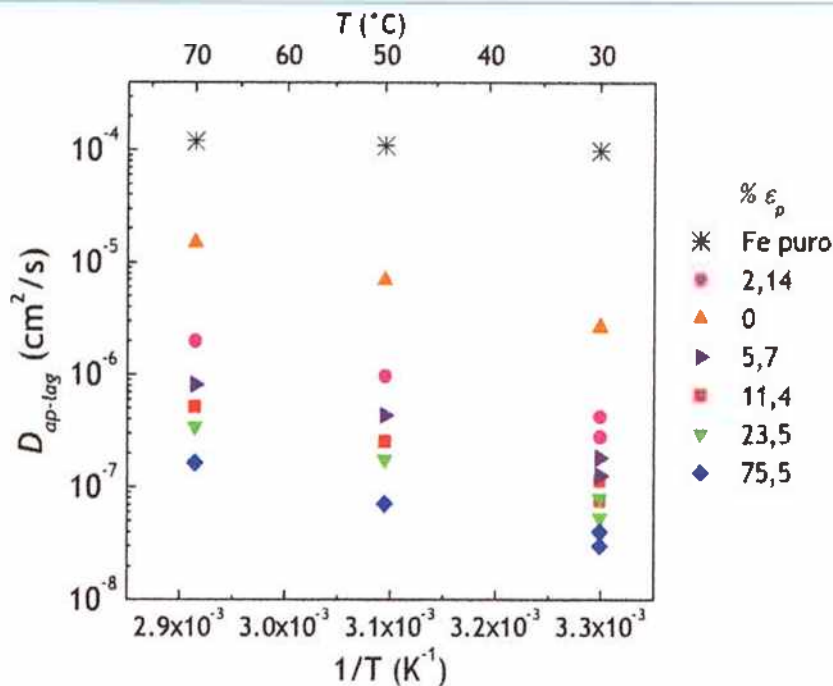


Figura 6.1. Comparación de los coeficientes de difusión aparente (D_{ap}), calculados por el método del *time-lag* para los transitorios crecientes, con respecto al coeficiente de la red libre de defectos D_L para el hierro puro recocido.

Por otro lado, al comparar los valores del D_{ap} del material en la condición CE con los del material en la condición LF, se encontró que a una misma temperatura, la difusión en el material en la condición CE es siempre más rápida que en cualquiera de las muestras laminadas. Y además, a una misma temperatura, el incremento del grado de deformación plástica sobre el material estudiado disminuyó el D_{ap} , como fue observado en las figuras 4.26 y 4.27 y mencionado en la sección 4.4 del capítulo N° 4. Resultados que se presentan tanto para los valores de D_{ap} calculados por el *time-lag* o el *tiempo tangente*. En la literatura [41], [70], [100], [101] ya se ha experimentado y conocido este resultado en varios aceros.

Así entonces, si se supone que el hierro puro recocido es un material libre de defectos y la velocidad para la difusión del H es mayor que en cualquiera de las condiciones del acero API 5L X60 (CE ó LF), es porque el acero API 5L X60 contiene trampas para el H en dichas condiciones. A su vez, el incremento de la deformación plástica del material estudiado retrasa aún más la difusión del H. Se supone entonces que la deformación plástica por laminación en frío está creando más sitios de atrapamiento. En la sección 6.5.1, se discutirá en detalle el tipo de trampas asociadas a ciertos defectos microestructurales en ambas condiciones para el acero API 5L X60.

Generalmente se acepta que $D = D_0 \exp(-\Delta H / RT)$, ecuación (1.16), cumple una ley tipo Arrhenius, así que el coeficiente de difusión (D) es afectado con la temperatura,

incrementando en la medida que ella aumente. Efectivamente este fue el resultado obtenido para el coeficiente de difusión aparente D_{ap} obtenido por los diferentes métodos. Para las muestras en la condición CE, se observó que los valores de D_{ap} , tabla 4.6 incrementan con el cambio de temperatura de 30°C a 50°C y de 50°C a 70°C, en un factor promedio de 2, es decir se duplica su valor en cada salto de temperatura, tanto para los transitorios crecientes como decrecientes y para los valores obtenidos de D_{ap} empleando cualquier método de cálculo.

En el caso de las muestras laminadas en frío, para un mismo grado de deformación plástica, los valores de D_{ap} , tabla 4.7, también se duplican en promedio, con el cambio de temperatura entre 30 a 50°C y 50 a 70°C, para los transitorios crecientes y decrecientes y empleando cualquiera de los dos métodos de cálculo. En cuanto al primer y segundo transitorio creciente a 30°C, en todas las muestras, hay un factor promedio de 1,6 de incremento del D_{ap} en el segundo transitorio en relación al primero. En la sección 6.6 se discutirá en detalle el hecho de que el primer transitorio en las muestras LF es diferente al segundo a 30°C.

Los valores promedio de D_{ap} que se obtuvieron para el acero en la condición CE, a 30°C, son de $2,77 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ por el método del *time-lag* y $2,91 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ por el método del *tiempo tangente*. Estos valores son comparables con lo obtenido por M.A. Mohtadi-Bonab y col [34], para el caso de un acero API X 70 templado y revenido con el 0,025 %C que reportaron un coeficiente $D_{ap} = 2,62 \pm 0,20 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ calculado con el método del *time-lag* y ensayos de permeación electroquímica. No indican la temperatura del ensayo, así que se supondría es temperatura ambiente (25°C). Como fue indicado en la tabla 1.3 del capítulo N°1, otros autores como por ejemplo B. a Araújo y col, [50] realizaron experimentos de permeación electroquímica con carga catódica, a 25°C y reportaron valores de $D_{ap} = 2,11 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ para un acero API X60 (0,12 %C), con microestructura de bandas de ferrita y perlita. D. F. Araújo y col [49] reportaron un $D_{ap} = 2,33 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ para el caso de un acero API 5L X65 (0,07 %C), pero no mencionaron su microestructura. Como se observó, los valores de los coeficientes de difusión son cercanos a los valores obtenidos en este trabajo para el acero API 5L X60 en la condición de entrega y las diferencias pueden deberse al contenido de carbono o a la microestructura. De la tabla 1.3 también se observa como los coeficientes D_{ap} reportados por otros autores son siempre mayores para el hierro puro en comparación a los correspondientes en los aceros.

En esta tesis se calculó el coeficiente de difusión aparente (D_{ap}) según las ecuaciones 3.4 y 3.5, correspondientes a los métodos tradicionales del *time-lag* y del *tiempo tangente*. Y el coeficiente $D_{L,w}$ obtenido del cálculo numérico que según la ecuación 2.25 es:

$D_{L,w} = D_L / (1 + K_w N_w)$. La diferencia entre ambos es que el coeficiente $D_{L,w}$, sólo abarca el efecto de las trampas débiles, es decir de aquellas que tienen una energía de atrapamiento del orden de los 26 kJ/mol como se explicará en la sección 6.5.1.1, reflejado en el valor de $K_w = \exp(-E_{b,w}/RT)$ y de N_w . Mientras que el D_{ap} calculado con los métodos tradicionales del *time-lag* o del *tiempo tangente* abarca el efecto de todo tipo de trampa que contenga el material, esto es tanto las débiles como las fuertes. Puede pensarse entonces que el D_{ap} es un valor promedio del retraso causado por todo tipo de trampa en el material. De lo anterior cabe entonces anotar que los valores de D_{ap} deben ser menores que los correspondientes $D_{L,w}$.

Se compararon los valores de D_{ap} reportados en la tabla 4.6 con los valores de $D_{L,w}$ en la tabla 5.2 para el material en la condición CE, encontrándose que $D_{ap,lag} < D_{L,w}$ para todas las muestras, temperaturas y transitorios crecientes y decrecientes.

No mismo ocurre con el D_{ap} calculado por el método del tiempo tangente, en este caso $D_{ap,tang} < D_{L,w}$ en todas las muestras y temperaturas para los transitorios crecientes. Pero en los transitorios decrecientes, $D_{ap,tang} < D_{L,w}$ se cumple para todas las muestras sólo a 70°C. En la muestra N° 3 si cumple a todas las temperaturas. En la N° 2 no cumple a 30°C y en la N° 1 no cumple ni a 30°C ni a 50°C. En las muestras que no cumple, la diferencia entre los valores de $D_{ap,tang}$ decrecientes y los $D_{L,w}$ correspondientes, es de un factor de 1,07 o menos. Puede decirse entonces que en la mayoría de los casos $D_{ap,tang}$ ó $lag < D_{L,w}$, que era lo esperado.

Mismo razonamiento fue realizado para las muestras en la condición LF, e igual resultado fue encontrado, esto es que los D_{ap} calculados por el método del *time-lag* siempre son menores que el $D_{L,w}$, para todas las muestra y temperaturas. Los D_{ap} calculados por el método del tiempo tangente son menores que los $D_{L,w}$, para todas las muestras y temperaturas en los transitorios crecientes. Y en algunas muestras, a 30°C, a 50°C o en ambas temperaturas el $D_{ap,tang} > D_{L,w}$ sólo en los transitorios decrecientes. A 70°C, el D_{ap} calculado con el método del tiempo tangente, incluso para los transitorios decrecientes cumple que es menor que el $D_{L,w}$.

Cabe mencionar que el hecho de que el $D_{ap,tang}$ calculado a partir del transitorio decreciente sea el más cercano al valor de $D_{L,w}$ se explica porque este método de cálculo del $D_{ap,tang}$ depende de la forma del transitorio, como se explicó en la sección 1.4.1.1.2. Los transitorios experimentales de permeación decrecientes en todas las muestras tienen una menor pendiente que los transitorios crecientes. Por lo tanto tienen un *tiempo tangente* más chico y así mismo un mayor $D_{ap,tang}$ (ecuación 1.41). No ocurre lo mismo para

el $D_{ap,lag}$ calculado con el método del *time lag* donde la forma del transitorio no define el *time lag* (ver sección 1.4.1.1.1).

Esta forma de los transitorios decrecientes caracterizada por una rápida evolución al inicio del desgasado y una lenta evolución al final, se atribuye al hecho de que las trampas fuertes están inicialmente llenas y solo comienzan a vaciarse significativamente en las últimas etapas del transitorio. Es decir, que las trampas débiles determinan el comportamiento de la primera parte del transitorio decreciente y es justamente en esa parte del transitorio la que se utiliza para calcular el tiempo tangente y por ende el coeficiente $D_{ap,tang}$.

El comportamiento de $D_{L,w}$ con la temperatura y con el grado de deformación plástica es el mismo que para el D_{ap} calculado por el *time-lag* ó el *tiempo tangente*. El incremento de $D_{L,w}$ entre 30°C a 50 °C y 50°C a 70°C tanto para el material en la condición CE como LF es de un factor promedio de 2, mientras que de 50 a 70°C es de un factor promedio de 4,6.

A diferencia del D_{ap} , el $D_{L,w}$ es el mismo para el primer como el segundo transitorio creciente de permeación a 30°C para todas las muestras laminadas en frío, cómo fue explicado en el inicio del capítulo N° 5 puesto que la diferencia entre estos dos transitorios se atribuye al efecto de trampas fuertes o de energía superiores a los 60 kJ/mol, como se explicará en la sección 6.5.1.2.

6.3. Efectos de superficie estudiados mediante cambios en el espesor de las membranas de permeación

Las muestras estudiadas en este trabajo, tuvieron como medidas finales espesores diferentes (L), reportados en la tabla 3.3 del capítulo N°3. La normalización previamente indicada de la corriente ($i_{Hee} \times L$) y del tiempo (t/L^2), permite obtener transitorios de permeación corregidos, por medio de los cuales se pueden calcular los parámetros de difusión independientemente de esta variable (L). Este procedimiento es válido en la medida que la única resistencia al pasaje del hidrógeno se da en el seno del material y no existan resistencias adicionales en las superficies de entrada y salida. Estas últimas se suelen denominar “efectos de superficie”.

De otro lado, en materiales como el hierro puro, los aceros de bajo carbono y baja aleación, o aceros recocidos, en los cuales la difusión es relativamente rápida, es importante analizar si hay efectos de superficie, porque éstos pueden causar errores significativos en las medidas de los parámetros de difusión. Por lo tanto, se analizó si las membranas del material de estudio presentaron efectos de superficie.

En el caso del material en la condición CE, se analizaron las tres muestras en esta condición que además tienen espesores diferentes. Aprovechando estas condiciones, el análisis se realizó determinando la variación del flujo en el estado estacionario (J_{Hee}) en relación al espesor inverso (L^{-1}) (ver figura 6.2). De esto, se esperaría una línea recta de pendiente $D_{ap} \times C_o$ que pase por el origen.

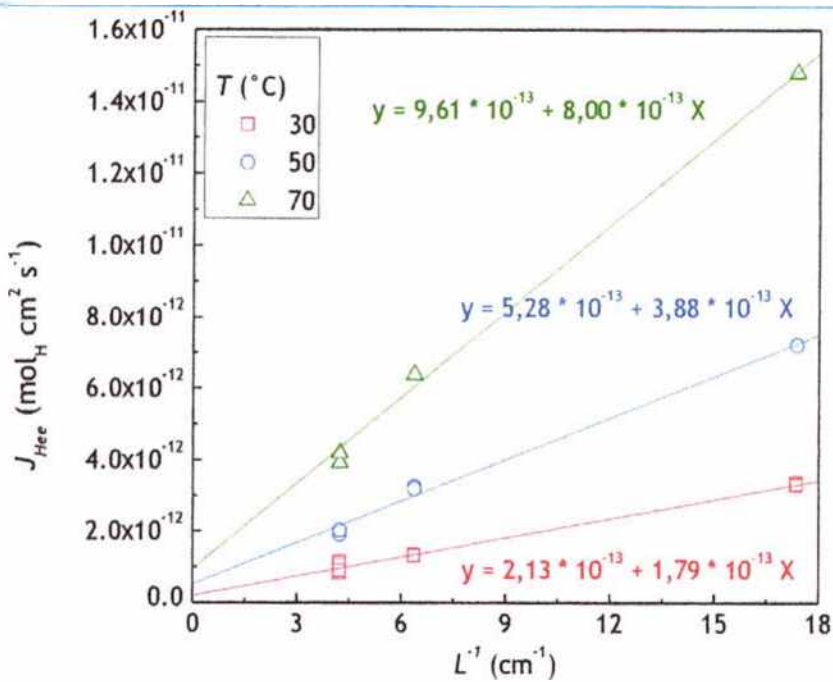


Figura 6.2. Variación del flujo en el estado estacionario (J_{Hee}) con el espesor inverso (L^{-1}) para los transitorios crecientes y decrecientes. Para las tres muestras del acero API 5L X60 en la condición CE. A 30 °C se incluyó el primer y el segundo transitorio de permeación.

También se analizó la variación de los tiempos *time-lag* en relación al cuadrado del espesor (L^2) (ver figura 6.3), relación analizada en el trabajo de Devanathan y Stachurski [43] y en la cual se espera una recta de pendiente $1/(6D)$ que también debería pasar por el origen.

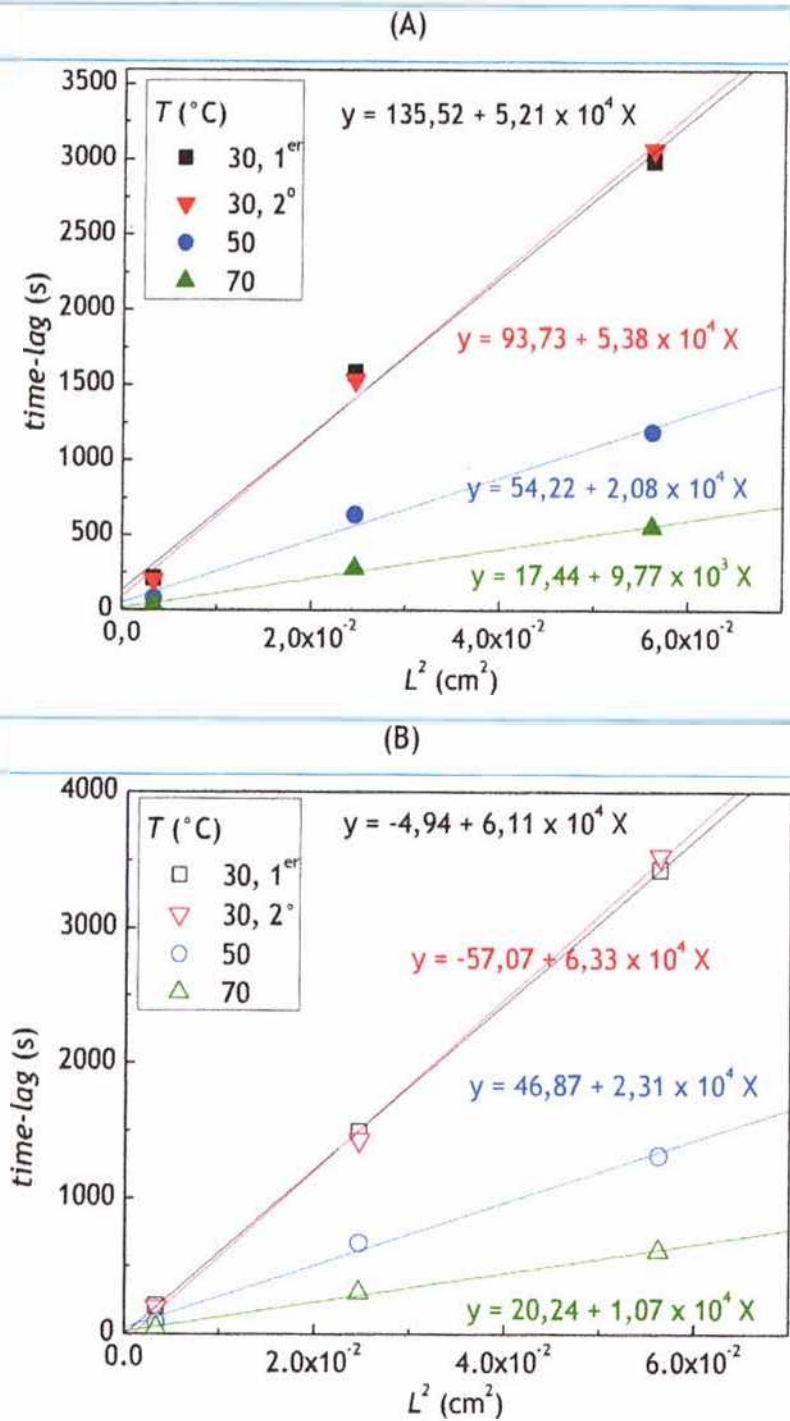


Figura 6.3. Variación del tiempo *time-lag* con el espesor al cuadrado (L^2). En (A) los valores corresponden a los transitorios crecientes y en (B) los transitorios decrecientes. En las tres muestras del acero API 5L X60 en la condición CE.

De la figura 6.2, se encontró que para una misma temperatura y tanto para los transitorios crecientes como decrecientes, la variación tiene una tendencia lineal con pendiente aproximadamente igual a $D_{ap-lag} \times C_o$ cumpliéndose la ecuación $J_{Hee} = \frac{D_{ap-lag} \times C_o}{L}$, por lo tanto, el espesor no influirá en las medidas de difusión, como consecuencia de efectos de superficie. Igual resultado se comprueba con el análisis de la variación del *time-lag* con L^2 ,

que se muestra en la figura 6.3, tanto para los transitorios crecientes como decrecientes, donde la pendiente es aproximadamente igual a $1/6D_{ap-lag}$, cumpliéndose la ecuación

$$t \text{ lag} = \frac{L^2}{6D_{ap-lag}}. \text{ En las tablas 6.2 y 6.3, se indican los valores de } D_{ap-lag} \times C_o \text{ y de } 1/6D_{ap-lag}$$

respectivamente que coinciden con las pendientes calculadas por regresión lineal en las figuras 6.2 y 6.3.

Tabla 6.2. $D_{ap-lag} \times C_o$ calculados para cada transitorio y muestra en la condición CE.

$T (^{\circ}C)$	J_{Hee} creciente	J_{Hee} decreciente	$1/L$ (cm)	$D_{ap-lag} \times C_o$ creciente	$D_{ap-lag} \times C_o$ decreciente
30, 1 ^{er}	$1,15 \times 10^{-12}$	$1,07 \times 10^{-12}$	4,22	$2,72 \times 10^{-13}$	$2,52 \times 10^{-13}$
	$1,33 \times 10^{-12}$	$1,34 \times 10^{-12}$	6,37	$2,09 \times 10^{-13}$	$2,10 \times 10^{-13}$
	$3,37 \times 10^{-12}$	$3,30 \times 10^{-12}$	17,36	$1,94 \times 10^{-13}$	$1,90 \times 10^{-13}$
30, 2 ^o	$8,21 \times 10^{-13}$	$9,00 \times 10^{-13}$	4,22	$1,94 \times 10^{-13}$	$2,13 \times 10^{-13}$
	$1,32 \times 10^{-12}$	$1,33 \times 10^{-12}$	6,37	$2,07 \times 10^{-13}$	$2,08 \times 10^{-13}$
	$3,29 \times 10^{-12}$	$3,31 \times 10^{-12}$	17,36	$1,90 \times 10^{-13}$	$1,91 \times 10^{-13}$
50	$1,92 \times 10^{-12}$	$2,03 \times 10^{-12}$	4,22	$4,55 \times 10^{-13}$	$4,80 \times 10^{-13}$
	$3,26 \times 10^{-12}$	$3,19 \times 10^{-12}$	6,37	$5,11 \times 10^{-13}$	$5,01 \times 10^{-13}$
	$7,22 \times 10^{-12}$	$7,22 \times 10^{-12}$	17,36	$4,16 \times 10^{-13}$	$4,16 \times 10^{-13}$
70	$3,92 \times 10^{-12}$	$4,20 \times 10^{-12}$	4,22	$9,30 \times 10^{-13}$	$9,94 \times 10^{-13}$
	$6,40 \times 10^{-12}$	$6,38 \times 10^{-12}$	6,37	$1,00 \times 10^{-12}$	$1,00 \times 10^{-12}$
	$1,48 \times 10^{-11}$	$1,48 \times 10^{-11}$	17,36	$8,52 \times 10^{-13}$	$8,53 \times 10^{-13}$

Tabla 6.3. Valores de $1/6D_{ap-lag}$ calculados para cada transitorio y muestra en la condición CE.

$T (^{\circ}C)$	L^2 (cm ²)	$t. \text{ lag}$ (s) creciente	$t. \text{ lag}$ (s) decreciente	$1/6D_{ap-lag}$ creciente	$1/6D_{ap-lag}$ decreciente
30, 1 ^{er}	0,056	$3,00 \times 10^3$	$3,43 \times 10^3$	$5,33 \times 10^4$	$6,11 \times 10^4$
	0,025	$1,58 \times 10^3$	$1,49 \times 10^3$	$6,42 \times 10^4$	$6,04 \times 10^4$
	0,003	$2,11 \times 10^2$	$2,06 \times 10^2$	$6,35 \times 10^4$	$6,20 \times 10^4$
30, 2 ^o	0,056	$3,07 \times 10^3$	$3,53 \times 10^3$	$5,46 \times 10^4$	$6,29 \times 10^4$
	0,025	$1,54 \times 10^3$	$1,43 \times 10^3$	$6,23 \times 10^4$	$5,80 \times 10^4$
	0,003	$2,03 \times 10^2$	$1,97 \times 10^2$	$6,12 \times 10^4$	$5,95 \times 10^4$
50	0,056	$1,19 \times 10^3$	$1,32 \times 10^3$	$2,13 \times 10^4$	$2,35 \times 10^4$
	0,025	$6,41 \times 10^2$	$6,73 \times 10^2$	$2,60 \times 10^4$	$2,73 \times 10^4$
	0,003	$7,95 \times 10^1$	$8,91 \times 10^1$	$2,40 \times 10^4$	$2,69 \times 10^4$
70	0,056	$5,57 \times 10^2$	$6,15 \times 10^2$	$9,93 \times 10^3$	$1,10 \times 10^4$
	0,025	$2,81 \times 10^2$	$3,07 \times 10^2$	$1,14 \times 10^4$	$1,24 \times 10^4$
	0,003	$3,66 \times 10^1$	$4,30 \times 10^1$	$1,10 \times 10^4$	$1,30 \times 10^4$

Las muestras del acero API 5L X60 en la condición CE son las que mayor coeficiente de difusión tienen en relación a las muestras deformadas plásticamente y por lo tanto son las más propensas a experimentar efectos de superficie, entre las muestras estudiadas. En otras palabras, si el hidrógeno atraviesa rápidamente el volumen de una membrana,

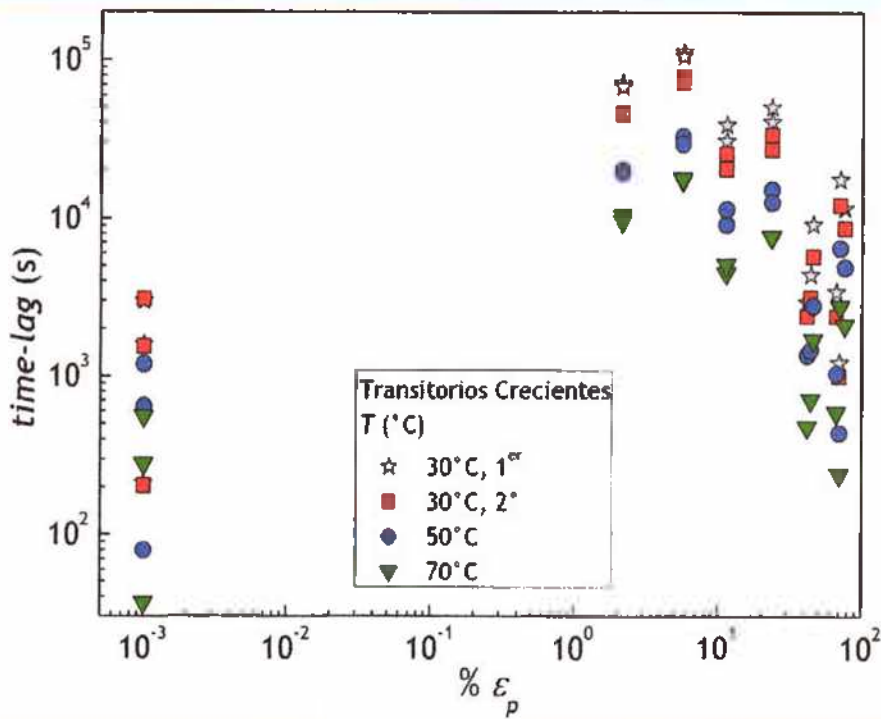
cualquier retraso en la superficie puede hacerse más notorio e influyente en el tiempo total en el que el H atraviese toda la membrana.

Es claro entonces que no hay efectos de superficie en las muestras en la condición CE bajo el estudio de la dependencia de J_{Hee} con L^{-1} y del tiempo *time-lag* con L^2 . Ahora, se entiende implícitamente que si en el acero API 5L X60 en la condición CE, donde la difusión es más rápida que en el material deformado plásticamente, no hay efectos de superficie considerables, menos lo serán en el material en la condición LF. Sin embargo, si se puede realizar un análisis para corroborar, que en el material en la condición LF no hay efectos de superficie que afecten las mediciones de difusión.

Dado que las muestras en la condición LF tienen diferentes grados de deformación plástica, no se puede analizar el efecto de superficie de la misma forma que lo realizado para las muestras en la condición CE. Se demostró previamente que en las muestras en la condición CE no hay efectos de superficie. Por lo tanto, si se supone que los efectos de superficie son semejantes en todas las condiciones (CE y LF), lo que hay que verificar es que la constante de tiempo para la difusión L^2/D_{ap-lag} calculada para cada una de las muestras laminadas sea mayor que para las muestras en la condición CE. Ya que esto implica que el tiempo de retraso causado por un efecto superficial, en el caso de que existiese, es aún más despreciable en el caso de las muestras laminadas en frío con L^2/D_{ap-lag} mayor que el obtenido para las muestras en la condición CE. Teniendo en cuenta esto, se graficaron en las figuras 6.4 A) y B) la variación del *time-lag* sin normalizar versus $\% \epsilon_p$ para todas las muestras estudiadas en esta tesis.

De esta revisión resultó que los valores del *time-lag* de la mayoría de las muestras en la condición LF para las temperaturas estudiadas (30, 50 y 70°C) son mayores que los valores del *time-lag* de las muestras en la condición CE. Algunas muestras tienen valores del *time-lag* iguales a los de la condición CE, pero en ninguna de ellas menores. Entonces, en el caso de que hubiese algún proceso en la superficie, que consumiese un cierto tiempo característico (t_{sup}) y como ya fue comprobado que éste debe ser mucho menor que el *time-lag* en el material en la condición CE, es decir $t_{sup} \lll t_{lag}$ en muestras CE, se puede aseverar que se cumplirá $t_{sup} \lll t_{lag}$ en las muestras LF y por lo tanto los efectos superficiales no afectan las mediciones de difusión en ninguna de las muestras laminadas en frío.

(A) Transitorios Crecientes



(B) Transitorios Decrecientes

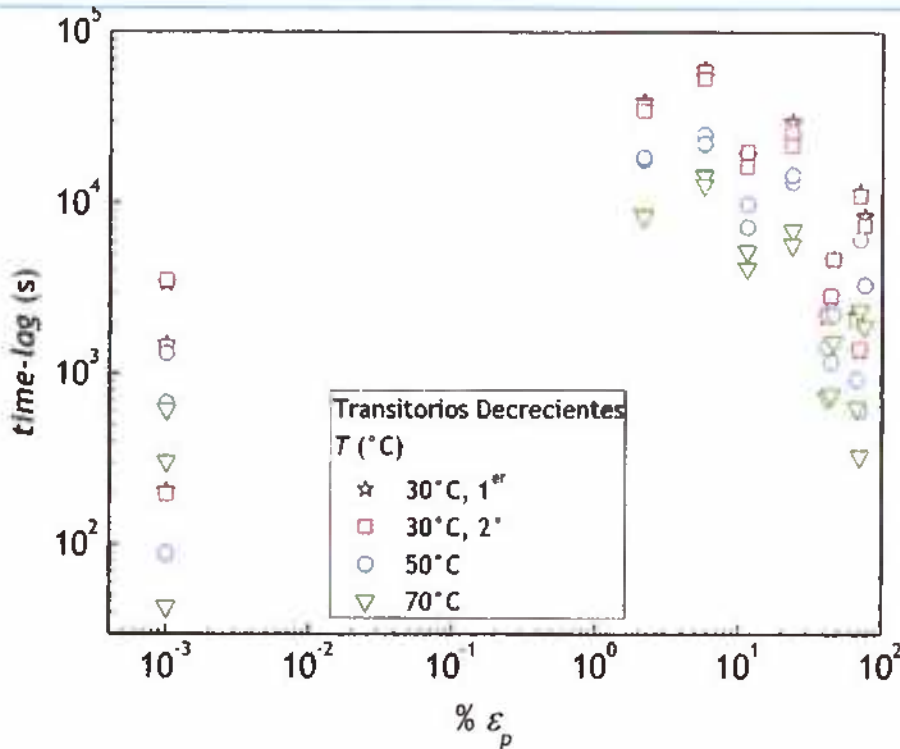


Figura 6.4. Comparación de los valores del *time-lag* en función del grado de deformación plástica ($\% \varepsilon_p$) en todas las muestras del material API 5L X60. A) Valores calculados para los transitorios crecientes. B) Valores calculados para los transitorios decrecientes.

Los resultados anteriores indican también que los espesores de las membranas de permeación no influyeron en las medidas de los parámetros de difusión como lo es el coeficiente de difusión aparente (D_{ϕ}). Ahora, el siguiente análisis permitió verificar que el

coeficiente de permeación (ϕ) tampoco se vio afectado por la variabilidad de los espesores de las membranas.

Como se expuso en el capítulo N° 4 de *Resultados experimentales*, figura 4.24, se observó que ϕ es independiente del grado de deformación para el hierro puro, para aceros de bajo carbono y de baja aleación, además de las evidencias de otros trabajos de la literatura referenciados en dicha figura. Entonces, siendo $J_{Hee} \times L = \phi \times \sqrt{PH_2}$ y $\sqrt{PH_2} = 1$, $J_{Hee} \times L$ también es independiente de lo anteriormente mencionado. Consecuentemente, si se representa el flujo en estado estacionario normalizado ($J_{Hee} \times L$) en función de L de todas las muestras en las condiciones CE y LF, se obtiene idealmente una recta horizontal y en la práctica una banda horizontal. En la figura 6.5, efectivamente se observó este comportamiento y por lo tanto el espesor no influyó en el valor de $J_{Hee} \times L$ a pesar de que si hay una pequeña dispersión en ello principalmente en las membranas de menor espesor.

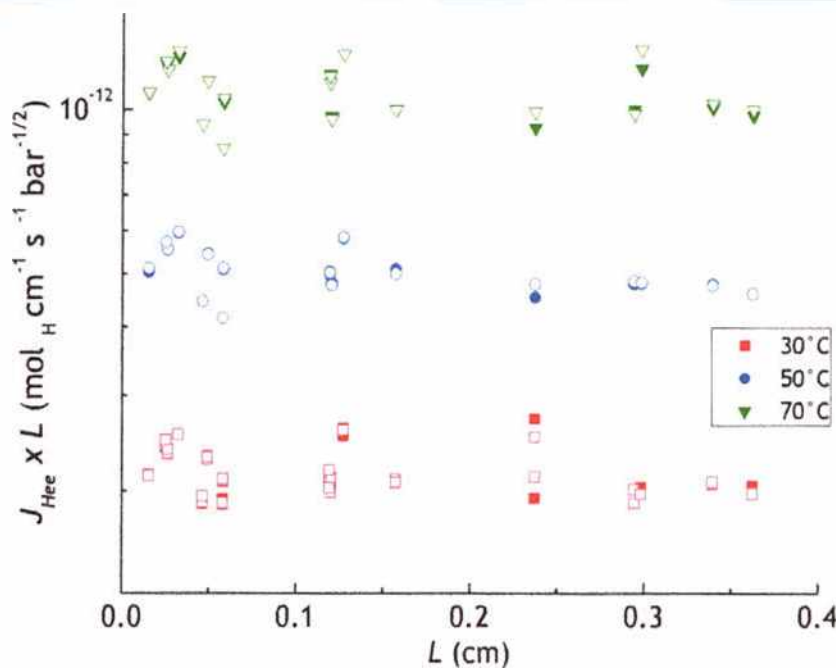


Figura 6.5. Valores de flujo normalizado en el estado estacionario ($J_{Hee} \times L$) como función de L . En todas las muestras del acero API 5L X60 en la condición CE y LF y para los transitorios crecientes (símbolos llenos) y decrecientes (símbolos vacíos).

6.4. Ensayos de permeación con tensiones de tracción

En la sección 4.4.2, del capítulo N° 4, se indicaron los resultados en dos probetas del material API 5L X60 (1TP, 2TP), que fueron sometidas a tensiones de tracción y simultáneamente a difusión de H. De estos ensayos, se analizaron tres aspectos: A) la

variación del coeficiente de permeación (ϕ) con la tensión, B) el cálculo del volumen molar parcial de H (V_H) y C) la variación del coeficiente de difusión (D) con la tensión.

Variación de ϕ

En la probeta 1TP, se aplicó una tensión de 79 MPa que corresponde al 19,00 % de la tensión de fluencia del acero API 5L X60 estudiado. Como se determinó experimentalmente y se indicó en la sección 4.2 la tensión de fluencia del material de estudio es de efectivamente $\sigma_{(0,2\%)} = 414$ MPa. En los detalles de las figuras 4.28 y 4.29, se nota claramente que sí hay un mayor valor de $i_{Hee} \times L$ al aplicar la tensión que los valores de los transitorios sin tensión. Al considerar los valores de ϕ promedio, reportados en la tabla 4.10, el incremento de ϕ con la tensión y por ende de la solubilidad fue de un factor de 1,01.

Igual análisis se realizó para la probeta 2TP. En este caso, se lograron aplicar tres tensiones de 96 MPa, 135 MPa y de 166 MPa que corresponden al 23,20 %, 32,63 % y 40,12 % de la tensión de fluencia del material estudiado. Se notó más claramente el aumento de ϕ con la tensión en esta probeta que en la probeta 1TP, ver figuras 4.30 a 4.35. El factor de incremento de ϕ según los valores reportados en la tabla 4.11 son de 1,04 al aplicar 96 MPa, 1,07 al aplicar 135 MPa y 1,08 al aplicar 166 MPa.

En la literatura son pocos los trabajos experimentales sobre difusión de H a través de un material que es sometido simultáneamente a tensiones de tracción. W. Beck y col [73] evaluaron experimentalmente la difusión del H por medio de permeación electroquímica aplicando tensiones de tracción, en dos materiales: un hierro Armco con una resistencia mecánica de $\sigma_m = 279,51$ MPa a 25°C [107] y un acero ASTM 4340 de alta resistencia mecánica, $\sigma_m = 1793$ MPa, $\sigma_{0,2\%} = 1496$ MPa. El valor de la tensión de fluencia que se indica corresponde a datos especificados en la web [108]. Las tensiones de tracción aplicadas al hierro Armco fueron de 98 MPa y 245 MPa, como resultado se incrementó la densidad de corriente en el estado estacionario de los transitorios experimentales en relación a los transitorios sin tensión y por lo tanto el valor de ϕ en un factor de 1,04 y 1,09 respectivamente. Mientras que para el acero 4340 las tensiones aplicadas fueron de 171,5 MPa (el 11,46% estimado de $\sigma_{0,2\%}$), 857,5 MPa (el 57,31% estimado de $\sigma_{0,2\%}$) y 1053,5 MPa (el 70,41% estimado de $\sigma_{0,2\%}$) y los factores de incremento de ϕ fueron respectivamente 1,05, 1,26 y 1,32. En ambos materiales se observó que la densidad de corriente en el estado estacionario aumentó con el incremento de σ , en el rango de magnitudes aplicadas, como se observa en la figura 1.9, capítulo N°1. Ahora bien, los

mayores factores se obtuvieron para el acero 4340 y por lo tanto el incremento de la solubilidad se notó mejor en los experimentos realizados en él.

Bockris y col [109] realizaron experimentos de permeación electroquímica con carga catódica, indicaron que los campos elásticos de tracción y de compresión producen pequeños pero significativos cambios en la solubilidad del H (C_H), en el hierro o en el acero y que por lo tanto también es afectado el potencial químico, como es de esperarse según la ecuación $\mu_H = \mu_{0,H} - \sigma V_H / 3$, planteada en el trabajo de J. C. M. Li y col [71] (ver sección 1.6 del capítulo N°1).

En la figura 6.6, se comparan los datos experimentales obtenidos para las probetas 1TP y 2TP de esta tesis con los obtenidos para los materiales estudiados en el trabajo de W. Beck y col [73]. De esta figura y de lo discutido previamente se notó que ϕ incrementa a mayores tensiones, por lo tanto para la mejor observación de las variaciones de ϕ conviene aplicar tensiones lo más altas posibles, así que, emplear un material de alta resistencia a la fluencia será también lo más conveniente para realizar este tipo de experimentos.

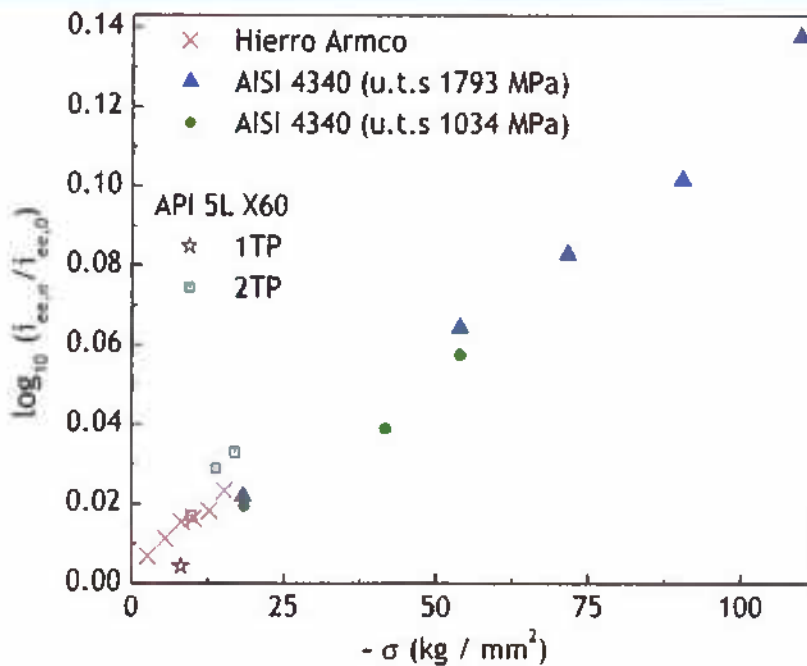


Figura 6.6. Relación de la velocidad de permeación en estado estacionario con tensión ($i_{ee,i}$) y sin tensión ($i_{ee,0}$) versus la tensión aplicada.

Reversibilidad de ϕ

En las figuras 4.33 y 4.35, del capítulo N°4, se muestran los transitorios crecientes y decrecientes de permeación para la probeta 2TP, luego de retirar una tensión de 135 MPa y 166 MPa respectivamente. De estas figuras se notó claramente cómo el valor de $i_{Hee} \times L$ regresa a su valor inicial (material sin tensión aplicada). Este efecto se da porque no

ocurren deformaciones permanentes en la red y por lo tanto el desplazamiento de los átomos con respecto a su posición de equilibrio es reversible. Como lo que se explicó en la sección 1.6, para el esquema 1.8 del capítulo N° 1.

No ocurrió lo mismo para el caso de la tensión de 96 MPa, figura 4.31, donde al retirar la carga el valor de $i_{Hee} \times L$ disminuyó pero no lo suficiente como para coincidir con los valores de $i_{Hee} \times L$ del material sin carga. Esto no es un resultado esperado, porque la tensión de magnitud de 96 MPa es mucho menor a la tensión de fluencia del material y por lo tanto debería haber una respuesta reversible en el valor del flujo en el estado estacionario. Este hecho, debe estar asociado a errores experimentales dado la difícil diferenciación de los flujos en estado estacionario, ya que la variación entre ellos no fue grande, por las bajas tensiones aplicadas.

Blundy y col [73] comprobaron que luego de retirar una tensión de tracción a un material sobre el cual difunde H, el flujo en el estado estacionario de los transitorios de permeación regresa a su valor inicial sin tensión, siempre y cuando la tensión de tracción que se aplicó sea menor a la tensión de fluencia del material. Cuando aplicaron una tensión de tracción mayor a la tensión de fluencia del material no observaron lo mismo luego de retirar dicha carga. En este caso el flujo en estado estacionario disminuyó pero no totalmente tal que retomara su valor inicial sin tensión. Blundy y col indican que la causa de este comportamiento es la deformación plástica que ocurre al aplicar tensiones superiores a la de fluencia y que específicamente son los campos de tensiones internas en tracción asociadas a las dislocaciones que se generan durante la deformación plástica los que aumentan la permeación del H. Esto es discutido en esta tesis, porque como se indicó experimentalmente en los ensayos realizados a las muestras deformadas plásticamente, no se encontró un incremento de la permeación con la deformación plástica. Incluso la permeación de las muestras deformadas plásticamente es prácticamente la misma que para el caso de un hierro puro recocido, como se observó en la figura 4.24.

La reversibilidad en la permeabilidad del H en un material tensionado, ya sea en tracción o compresión fue comprobado experimentalmente por Bockris y col. [113], también siempre y cuando dichas tensiones estén por debajo de la tensión de fluencia del material.

Volumen molar parcial de H (V_H)

De la figura 6.6, se observa cómo hay una tendencia lineal, en la variación de $i_{ee,o} / i_{ee,0}$ con la tensión, sin poder asegurar esto en la probeta 1TP en la cual sólo se logró realizar el ensayo una vez, es decir obtener un punto. A pesar de ello, este punto no está muy alejado de los otros valores para la magnitud de tensión correspondiente. Según la ecuación 1.62 del capítulo N° 1, la pendiente de este gráfico corresponde al valor de V_H / RT . Como se indicó en el capítulo N° 4, la ecuación 1.62, es equivalente a la ecuación

4.11, esta es: $Ln\phi_{\sigma} = Ln\phi_0 + \left(\frac{V_H}{3RT}\right)\sigma$. Es por ello que empleando esta última ecuación se calculó el V_H en las probetas 1TP y 2TP, según figura 4.36 en el capítulo N° 4. Estos valores fueron de 1,4 cm³/mol y 3 cm³/mol respectivamente. En la tabla 6.4, se indican los valores de V_H que han sido reportados por ciertos autores y cómo se observa están en el orden de los obtenidos para las probetas 1TP y 2TP en los experimentos realizados para el material API 5L X60 en esta tesis.

Tabla 6.4. Valores del volumen molar parcial de H (V_H) determinados experimentalmente.

V_H (cm ³ /mol)	σ máxima aplicada (MPa)	Observación	Referencia
2,08	1075,92	AISI 4340 (u.t.s 260 klb/in2)	[73]
1,78	528,13	AISI 4340 (u.t.s 150 klb/in2)	
2,95	148,99	Hierro Armco	
1,82	459,90	Acero con el 0,2 %C, laminado en frío.	[74]
2,66	± 118,00	Hierro Armco. Aplican tensiones de tracción (+) y de compresión (-).	[72]
1,96	± 569,00	Acero 4340. Trabajo Experimental. Aplican tensiones de tracción (+) y de compresión (-).	
2,00 - 2,06		Hierro y aceros. Los valores de V_H son los obtenidos en experimentos de otros autores y consignados en la revisión realizada por el autor de esta referencia.	[110]

Por otro lado, A. Ramasubramaniam y col [60] calcularon las energías de disolución del H en el hierro- α sin deformación y con deformación (G en tabla 6.5). La deformación corresponde al desplazamiento de los átomos de sus posiciones de equilibrio en un $\pm 2 \%$ y un $\pm 1 \%$ (ϵ en tabla 6.5). A partir de estos datos, en esta tesis se determinó el valor de V_H para la red de hierro- α deformada. Para esto, se consideró que las deformaciones están asociadas a tensiones uniaxiales que se calcularon según: $\sigma = E \epsilon$, donde E es el módulo de Young (acá considerado igual a 211 GPa) y ϵ es el grado de deformación de la red, además se consideró que: $G_{H-intersticio,\sigma} - G_{H-intersticio,0} = V_H \sigma$, donde $G_{H-intersticio,\sigma} - G_{H-intersticio,0}$ es la diferencia de energías de interacción entre el H y un sitio intersticial normal de la red en presencia de tensiones ($G_{H-intersticio,\sigma}$) y sin ella ($G_{H-intersticio,0}$) y que son los valores calculados por A. Ramasubramaniam y col (G en tabla 6.5).

Los valores de V_H^- y de σ que fueron calculados en esta tesis según el análisis anterior se indican en la siguiente tabla:

Tabla 6.5. Volúmenes V_H^- calculados a partir de las energías de disolución del H en una red de hierro- α con y sin deformación.

ϵ (%)	G (kJ/mol)	V_H^- (cm ³ /mol)	σ (MPa)
-2	41,49	2,87	-3367,00
-1	36,66	2,87	-1683,50
0	31,84	0	0
1	26,05	3,44	1683,50
2	21,23	3,15	3367,00

Los valores de V_H^- de las probetas 1TP y 2TP se encuentran también dentro del rango de lo que correspondería a lo calculado por A. Ramasubramaniam y col [60], según tabla 6.5.

Coeficiente de difusión

Los coeficientes de difusión aparente calculados por los métodos del *tiempo tangente* y el *time-lag* sobre los transitorios experimentales obtenidos para las probetas 1TP y 2TP no mostraron dependencia con las tensiones de tracción aplicadas en dichas probetas. Este resultado está de acuerdo con lo indicado por Beck y col [72]. La figura 1.12, del capítulo N°1 corresponde a los transitorios de permeación para un hierro Armco, sin tensión y con dos niveles de tensión: 10 y 25 kg/mm² obtenidos por Beck y col. Estos transitorios son coincidentes, es decir la velocidad con la que se desarrollan es la misma y por lo tanto se comprueba que el coeficiente de difusión no cambió por efecto de las tensiones. Este comportamiento también fue comprobado por otros autores: Bockris y col [113].

Sin embargo, en el trabajo de Ramasubramaniam y col [60] se indicó a partir de cálculos teóricos de primeros principios AB initio, que si hay una dependencia del coeficiente de difusión por efecto de la magnitud y del tipo de tensión que se aplique al material. Este resultado es contrario a lo observado experimentalmente en esta tesis y a lo que es comúnmente indicado por otros autores en sus trabajos experimentales [72][113].

Una posible explicación a la variación del coeficiente de difusión con la tensión puede ser que bajo tensión el potencial químico del H en la red del material cambia como comúnmente se ha enunciado pero además no se conserva el mismo valor de la energía de barrera para la difusión en sitios *INR* y por lo tanto el coeficiente de difusión $D = D_0 \exp^{(E_{barrera}/RT)}$ cambia. Podría ser que la discrepancia de los resultados experimentales obtenidos en esta tesis con lo predicho por Ramasubramaniam y col [60] se

deba a que las tensiones que se lograron aplicar fueron muy bajas y por lo tanto no se alcanza a detectar un efecto sobre la variación del coeficiente de difusión. A pesar de que teóricamente se ha encontrado que D puede cambiar con la tensión, en esta tesis esta asunción no se consideró porque no hubo evidencia experimental que lo confirmara.

6.5. Análisis de las trampas en el acero API 5L X60

Como se indicó en la sección 1.3.1 del capítulo N° 1, las trampas se consideran sitios de la red cristalina, generalmente asociados a defectos microestructurales que pueden ser caracterizados según su energía libre. Además, según lo discutido en la sección 2.5 del capítulo N° 2, el cambio de la energía libre de atrapamiento es equivalente a la entalpía de atrapamiento ($\Delta G^0 \cong \Delta H^0$) y a su vez la energía de unión de la trampa se puede expresar en función del cambio estándar de entalpía como $E_b \approx -\Delta H^0$. La densidad de los sitios de atrapamiento sería el otro parámetro relacionado con la caracterización de las trampas. Por lo tanto a continuación se realiza un análisis de los parámetros E_b y N obtenidos para las trampas débiles y fuertes, se comparan las energías reportadas o calculadas en la literatura y a partir de ello se proponen los defectos microestructurales asociados a las trampas en el acero API 5L X60. Las energías de unión y las densidades calculadas para las trampas del material API 5L X60 en la condición CE y LF, se indicaron en las tablas 5.1, 5.3 y 5.5 del capítulo N° 5 y fueron representadas en las figuras 5.23 a 5.28 en función del grado de deformación plástica.

6.5.1. Trampas y su relación con la microestructura

En esta sección se proponen los defectos microestructurales que actúan como trampas para el H.

6.5.1.1. Trampas débiles

Según la banda de dispersión de los resultados de los ajustes para las energías $E_{b,w}$ (ver figura 5.24), no se puede afirmar que haya una dependencia de la energía de las trampas débiles con la condición del material (CE ó LF) ó con el grado de deformación del material en las muestras LF. El rango de energías para las trampas débiles considerando los valores óptimos, los máximos y mínimos definidos por las cotas de error en la figura 5.24 se encuentra entre $13 \text{ kJ/mol} \leq E_{b,w} \leq 39 \text{ kJ/mol}$. El rango de energías considerando sólo los valores óptimos se encuentra entre $18 \text{ kJ/mol} \leq E_{b,w} \leq 35 \text{ kJ/mol}$. Es decir, la energía de las trampas débiles está en el orden del valor promedio de 26 kJ/mol .

Por otro lado, la densidad de las trampas débiles es afectada notablemente por el grado de deformación plástica. En la figura 5.23, se nota claramente la tendencia a incrementar N_w con el aumento del grado de $\% \varepsilon_p$ y la menor densidad N_w del material en la condición CE con respecto al material LF en cualquier grado. Por lo tanto, podría pensarse que los defectos predominantes que actúan como trampas débiles para el material en la condición CE son diferentes a los del material en la condición LF.

Considerando los valores óptimos, los máximos y los mínimos de la figura 5.23 la densidad promedio del material en la condición CE es de $8,95 \times 10^5 \text{ mol/cm}^3$ y considerando sólo los óptimos la densidad promedio es de $2,42 \times 10^5 \text{ mol/cm}^3$. Para el material en la condición LF, la diferencia entre la menor y la mayor densidad obtenida es de casi 4 órdenes de magnitud. Y la diferencia entre la menor densidad del material en la condición CE con respecto a la densidad del material con el 2,14 $\% \varepsilon_p$ es casi 2 órdenes de magnitud.

En la figura 5.23, se observa también que para las muestras N° 12, 14 y 15 en la condición LF las cotas de error correspondiente a los valores de N_w son superiores a $N_i = 0,8 \text{ mol/cm}^3$. Lo que es físicamente imposible ya que esto estaría indicando que hay mayor cantidad de defectos que sitios intersticiales normales de la red.

Al comparar los resultados de las energías $E_{b,w}$ y las densidades N_w con lo reportado por ciertos autores, se encontró lo siguiente.

En el trabajo de Choo y Lee [51] se estudió un hierro de alta pureza, a partir del cual se obtuvieron cilindros que fueron trabajados en frío para obtener diferentes grados de deformación plástica hasta un porcentaje del 70%. De los ensayos experimentales de TDS, determinaron que los bordes de grano, las dislocaciones y las microcavidades son los defectos que actúan como trampas para el H. Las temperaturas a las cuales estas trampas liberan el H son respectivamente: 112°C, 215°C y 305°C. Calcularon las energías de activación (E_a) asociadas a cada temperatura y por lo tanto las energías de unión de cada defecto según $E_b = E_a - E_D$, donde E_D es la energía para la difusión, también denominada energía de barrera y que ellos asumen es de 7,6 kJ/mol. En esta tesis el valor de E_D que se asumió para todos los cálculos fue de 4,15 kJ/mol, es decir habría que sumarle una diferencia de 3,45 kJ/mol a los valores de E_b reportados por Choo y Lee para compararlos con los de esta tesis. Ver tabla a continuación.

Tabla 6.6. Energías de unión E_b para tres tipos de defectos microestructurales.

Tipo de defecto	E_b (kJ/mol) según Choo y Lee	E_b (kJ/mol) corregida, asumiendo $E_D = 4,15$ kJ/mol
Bordes de Grano	9,2	12,65
Dislocaciones	19,2	22,65
Microcavidades	27,6	31,05

Paiva Coelho y Ramunni [85] determinaron por medio de análisis térmico TDS, energías de unión, que asociaron a tres defectos: interfaces entre Fe_3C - $\text{Fe}-\alpha$, dislocaciones y un tercer defecto que no identificaron. El material que estudiaron fue un acero SAE 1008 (0,08 %C) tratado térmicamente para obtener tres formas de cementita, esto fue: cementita globular ubicada en los bordes de grano de la matriz ferrítica y también al interior de estos granos, cementita laminar como constituyente en la perlita ubicada en los bordes de grano de la ferrita y la tercer forma de la cementita fue como partículas muy finas que se encontraban en los bordes de grano de la matriz ferrítica. Para comparar este estudio con el de esta tesis, es de considerar el caso de la cementita globular. Las energías de atrapamiento en este tipo de microestructura que determinaron fue de $13,07 \pm 1,59$ kJ/mol para las interfaces entre las partículas de Fe_3C globular con $\text{Fe}-\alpha$ y $23,78 \pm 3,5$ kJ/mol para las dislocaciones.

En el trabajo de Robertson y Thomson [38] se indicaron que las energías de unión para sitios de atrapamiento en las interfaces Fe_3C - $\text{Fe}-\alpha$ estaban comprendidas en el rango de 18,41 kJ/mol 36,40 kJ/mol. Un poco superiores a lo indicado por Paiva Coelho y Ramunni.

En el trabajo de Ju Song y col [52] se estudió un acero con un contenido de carbono del 0,004% en los siguientes estados: recocido a 950°C por 10 minutos y deformado plásticamente en dos grados 10 % y 20 %. La microestructura del acero en la condición de entrega consiste de grandes granos de ferrita ($120 \mu\text{m}$). Realizaron ensayos experimentales de TDS para el material sin y con deformación, en ningún caso observaron dos picos de desorción. A pesar de ello, consideraron la existencia de dos trampas con diferentes energías de unión, correspondientes a los bordes de grano y a las dislocaciones. Asumen que los dos picos se deben confundir en uno solo por la cercanía de sus energías de unión. Estas energías fueron calculadas empleando un programa computacional en el cual se ajustaban las curvas teóricas de TDS a las experimentales. Calcularon previamente a los ajustes la densidad de sitios trampa asociados a los bordes de grano y a las dislocaciones. Estas densidades se ingresan en el programa de ajustes y cada una está asociada a una energía de unión ajustable. De esta forma se diferencia cuál es la energía de unión para bordes de grano o para las dislocaciones. Como resultado encontraron que para los bordes de grano las energías de unión son de $E_b = 49$ kJ/mol, mientras que para las dislocaciones

$E_b = 44$ kJ/mol. Estas energías no coinciden con las calculadas en esta tesis para estos mismos defectos, pero si son próximas al valor máximo de todo el rango de energías de las trampas débiles incluyendo las cotas de error calculadas en el acero API 5L X60, esto es 13 kJ/mol y 39 kJ/mol. Cabe anotar que en cuanto a las densidades, asumieron que para los bordes de grano son constantes, e incrementales para las dislocaciones.

Además, también realizaron cálculos de transitorios TDS teóricos, no ajustes, y variaron las energías de unión de las trampas. Encontraron teóricamente que para observar los dos picos en los espectros de TDS la diferencia entre las energía de los dos tipo de trampas debería ser de como mínimo 15 kJ/mol.

Ramasubramaniam y col. [57] calcularon energías de interacción entre el H y sitios asociados a dislocaciones de hélice y de borde, a través de simulaciones por primeros principios de mecánica cuántica. Propusieron dos métodos de cálculo (potencial A y B) que resultaron coherentes con la teoría funcional de densidad (DFT). Los valores reportados para una dislocación de hélice son: 25,07 kJ/mol (según el método del potencial A) y 27,97 kJ/mol (según el método del potencial B). Y para una dislocación de borde: 35,69 kJ/mol (según el método del potencial A) y 40,51 kJ/mol (según el método del potencial B).

Con lo revisado en la literatura y comparando con los valores de $E_{b,w}$ y N_w obtenidos de los ajustes en esta tesis, se concluye que las trampas débiles son principalmente: bordes de grano, interfaces entre precipitados de cementita (Fe_3C) y la matriz ferrítica ($\text{Fe}-\alpha$) y dislocaciones. Se descartaron las microcavidades reportadas en el trabajo de Choo y Lee porque la energía E_b para estos defectos es demasiado baja. Cabe anotar que la energía E_b que se determina con TDS depende marcadamente del modelo supuesto, esto es, si se supone la ecuación de Kissinger los valores de E_b resultan mucho más bajos que si se supone equilibrio local.

Al considerar los defectos mencionados como trampas débiles se calcularon las densidades de los sitios de atrapamiento teóricas asociadas a estos tres defectos microestructurales, en el acero de estudio de esta tesis, como se indica a continuación.

A partir de la microestructura del acero API 5L X60 detallada en la sección 4.1, se calcularon las densidades teóricas de los sitios de atrapamiento que se encuentran en las superficies de los bordes de grano y en las interfaces $\text{Fe}_3\text{C} - \text{Fe}-\alpha$ en una unidad de volumen de $0,1273 \text{ cm}^3$ de acero que corresponde a 1 g de él.

Los granos se consideraron cubos contiguos de lado igual a $4 \mu\text{m}$. Por lo tanto el volumen de un cubo es de $64 \times 10^{-12} \text{ cm}^3$ y el número de cubos totales en $0,1273 \text{ cm}^3$ es igual a $(1 \text{ cubo} / 64 \times 10^{-12} \text{ cm}^3) \times 0,1273 \text{ cm}^3 = 19,89 \times 10^8 \text{ cubos}$.

El área superficial del cubo es de $96 \times 10^{-8} \text{ cm}^2$, pero como los cubos están contiguos, las caras están compartidas por dos de ellos, por lo tanto el área superficial real por cubo sería la mitad del área superficial del cubo. Esto es igual a $48 \times 10^{-8} \text{ cm}^2$.

Entonces, el área superficial de los bordes de grano contenidos en un volumen de $0,1273 \text{ cm}^3$ es igual a $(19,89 \times 10^8 \text{ cubos}) \times (48 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 / \text{cubo}) = 954,72 \text{ cm}^2$.

Seguido, se calcularon el número de sitios trampa para el H en el área superficial total de los bordes de grano igual a $954,72 \text{ cm}^2$. Para ello se consideró el área efectiva de atrapamiento para el H en dos planos de la estructura cristalina bcc.

En el plano (100) el área efectiva es a^2 , donde $a = 2,86 \times 10^{-8} \text{ cm}$ es el parámetro de red. Esta área efectiva de atrapamiento corresponde a un sitio "hollow" en dicho plano [60]. Por lo tanto en un área de $a^2 = 8,18 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$ hay un sitio de atrapamiento para el H. Así que en un área de $954,72 \text{ cm}^2$ hay un número de sitios igual a $1,17 \times 10^{18}$ sitios.

La densidad de sitios en bordes de grano (bg) por volumen de muestra es:

$$N_{bg(100)} = \frac{1,17 \times 10^{18} \text{ sitios}}{954,72 \text{ cm}^2} \times \frac{1 \text{ mol de sitios}}{6,02 \times 10^{23} \text{ sitios}} \times \frac{954,72 \text{ cm}^2}{0,1273 \text{ cm}^3} = 1,52 \times 10^{-5} \text{ mol} / \text{cm}^3.$$

Si se considera el plano más denso de la estructura bcc que sería el (110) y lo indicado en el trabajo de Marcus y Oudar [115], donde la adsorción de H en el Fe en este plano tiene una relación de 1:1, entonces el área de atrapamiento para un átomo de H sería de $(\sqrt{2} a^2) / 2 = 5,78 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$. Es decir que en un área de $5,78 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$ hay un sitio trampa para el H. Por lo tanto en un área de $954,72 \text{ cm}^2$ hay un total de sitios trampa igual a $1,65 \times 10^{18}$ sitios. Esto sería $N_{bg(110)} = 2,15 \times 10^{-5} \text{ mol} / \text{cm}^3$. El promedio de las densidades obtenidas para cada plano es de $N_{bg} = 1,84 \times 10^{-5} \text{ mol} / \text{cm}^3$. Esta densidad está dentro del rango de densidades N_w obtenidas para el material en la condición CE ($8,9 \times 10^{-6} \text{ mol} / \text{cm}^3 \leq N_w \leq 1,7 \times 10^{-4} \text{ mol} / \text{cm}^3$) y menores que las densidades N_w para cualquiera de las muestras del material en la condición LF ($1,5 \times 10^{-4} \text{ mol} / \text{cm}^3 \leq N_w \leq 4,5 \times 10^{-1} \text{ mol} / \text{cm}^3$).

En este punto cabe mencionar que la densidad de sitios trampa en bordes de grano se consideró constante para todas las muestras del acero API 5 L X60 incluso en la condición LF. Esto se basó en la siguiente estimación.

La mayor deformación plástica alcanzada con la laminación en frío fue del 75,50 %. Esta deformación se halló con la ecuación $\% \epsilon_p = \ln(e_i / e_f) \times 100$, donde e_i y e_f son el espesor

inicial y final de la muestra respectivamente antes y después de realizar la laminación. Esto quiere decir que el espesor de la muestra que se laminó se redujo a la mitad en la mayor deformación realizada en las muestras estudiadas en esta tesis.

Además, si se considera que con la laminación no se crean nuevos granos, puede ocurrir que los cubos se aplasten o además de aplastarse también se estiren, pero en cualquier caso el volumen inicial del cubo se conserva. En el primer caso donde los cubos se aplastan, se puede pensar que el cubo de lado L queda en forma de paralelepípedo cuya altura es al igual a la mitad de su altura inicial, esto es $L/2$. Tanto el ancho como el largo de este paralelepípedo son iguales a $\sqrt{2} L$. Así que el área superficial del paralelepípedo sería de $6,8 L^2$. La densidad de sitios trampa en bordes de grano en este paralelepípedo en relación al cubo cuya área superficial es igual a $6 L^2$ solo incrementaría en un factor de 1,13.

En el segundo caso donde los cubos se aplastan y se estiran, puede pensarse que el paralelepípedo resultante tiene una altura igual a $L/2$, el doble del largo inicial, esto es $2L$ y por lo tanto un ancho de L . En este paralelepípedo el área superficial es de $7 L^2$, es decir que la densidad de sitios trampa en bordes de grano en este caso incrementaría sólo en un factor 1,16 en relación al cubo.

Por otro lado, las densidades de las trampas débiles N_w de cualquiera de las muestras laminadas en frío son de como mínimo un orden de magnitud de diferencia para las bajas deformaciones (2,14%) o de tres órdenes de magnitud de diferencia para las altas deformaciones (69,98%). Esta diferencia no se alcanza a suplir bajo la asunción de que los cubos se aplastan o se estiran con la deformación plástica.

El área superficial por unidad de volumen de acero, correspondiente a las interfaces entre Fe_3C - $\text{Fe}-\alpha$, se calcula asumiendo que las partículas de Fe_3C son esferas de diámetro igual a $0,3 \mu\text{m}$.

Para ello, se calculó la cantidad total de Fe_3C en un volumen de $0,1273 \text{ cm}^3$ que es 1 g de acero. Esto se determinó asumiendo que todo el carbono contenido en el acero precipitó en forma de Fe_3C . Entonces como la cantidad de carbono en Fe_3C es del 6,67% C y la cantidad de carbono en el acero API 5L X60 es del 0,14% C, entonces en el acero API 5L X60 hay un 2% de Fe_3C . Por lo tanto en 1g de acero API 5L X60 hay 0,02 g de Fe_3C .

Luego, se determinó que la masa de una partícula de Fe_3C es de $1,066 \times 10^{-13} \text{ g}$ y por lo tanto la densidad de partículas de Fe_3C en un volumen de $0,1273 \text{ cm}^3$ es de $1,54 \times 10^{12}$ partículas de $\text{Fe}_3\text{C}/\text{cm}^3$. El área superficial de una partícula de Fe_3C es de $2,83 \times 10^{-9} \text{ cm}^2$. Así que el área superficial asociada con la interfaz Fe_3C - $\text{Fe}-\alpha$ en un volumen de $0,1273 \text{ cm}^3$ es de $4362,11 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$. P

Para calcular los sitios que se encuentran en esta área, se hace la misma suposición que para el análisis de los bordes de grano, esto es que el área efectiva de atrapamiento es de $a^2 = 8,18 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$ en el plano (100) y $5,78 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$ en el plano más denso (110). De esta forma se calcula que la densidad de sitios trampa para el H en la interfaz $\text{Fe}_3\text{C} - \text{Fe}-\alpha$ es de $N_{\text{interfaz (100)}} = 8,86 \times 10^{-6} \text{ mol/cm}^3$ ó de $N_{\text{interfaz (110)}} = 1,25 \times 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$, es decir en promedio $N_{\text{interfaz}} = 1,07 \times 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$. El valor promedio de $N_{\text{interfaz}} = 1,07 \times 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$ también se encuentra en el orden de densidades obtenidas para el material en la condición CE y es menor que las densidades N_w para cualquiera de las muestras del material en la condición LF. Al igual que en el caso de los bordes de grano, se asume que las áreas superficiales de las interfaces entre $\text{Fe}_3\text{C} - \text{Fe}-\alpha$ y la efectiva de atrapamiento no varían con la deformación plástica.

La densidad de sitios asociados a las dislocaciones, se determinó asumiendo que hay un único sitio de atrapamiento por plano que corta perpendicularmente la línea de la dislocación. Según lo indicado en el trabajo de Ramasubramanian y col. [60] la línea de la dislocación, para una dislocación de borde se orienta en la familia de direcciones $\{111\}$, lo que quiere decir que los planos perpendiculares a la línea de la dislocación se encuentran separados por una distancia de $a\sqrt{3}/2$. Además de lo anterior, se asume que los sitios ubicados en los planos perpendiculares a la línea de la dislocación (estos son los de la familia de planos $\{111\}$) y que se encuentran más alejados del núcleo de ella tienen una energía de atrapamiento muy baja tal que pueden despreciarse. Así entonces, se considera que habrá un sitio de atrapamiento ubicado en la familia de planos $\{111\}$ por cada distancia $a\sqrt{3}/2$. Entonces al multiplicar la densidad de dislocaciones $\rho[\text{cm/cm}^3]$ por $1/(a\sqrt{3}/2)$ se obtiene la densidad de sitios de atrapamiento asociados a las dislocaciones. En la tabla 6.7 se presentan los valores de densidad de sitios asociados a las dislocaciones (N_ρ) calculados según el análisis previamente postulado, para las densidades de dislocaciones reportadas en la literatura [116], determinadas por difracción de rayos X y microscopía electrónica de transmisión para un acero templado y revenido, y también para las densidades de dislocaciones determinadas por difracción de rayos X en algunas de las muestras del material API 5L X60 tanto en la condición CE como LF.

Tabla 6.7. Densidad de sitios asociados a las dislocaciones, contenidos en las muestras tanto en la condición CE como LF y en dos aceros estudiados por J. Pešićka y col [112].

Muestra	$\% \varepsilon_p$	ρ (cm ⁻²)	$N\rho$ (mol/cm ³)
3	0	$8,00 \times 10^8$	$5,36 \times 10^{-8}$
Acero X 20 (0,2 %C), templado y revenido, 750°C, 1 h [112]	0	$8,60 \times 10^9$	$5,77 \times 10^{-7}$
Acero P91 (0,075%C), templado y revenido, 750°C, 1 h [112]	0	6×10^9	$4,02 \times 10^{-7}$
5	2,14	$3,60 \times 10^9$	$2,41 \times 10^{-7}$
6	5,67	$4,30 \times 10^9$	$2,88 \times 10^{-7}$
8	11,37	$4,00 \times 10^9$	$2,68 \times 10^{-7}$
9	11,37	$3,80 \times 10^9$	$2,54 \times 10^{-7}$
10	23,48	$1,80 \times 10^{10}$	$1,21 \times 10^{-6}$
18	75,50	$2,30 \times 10^{10}$	$1,54 \times 10^{-6}$

Los valores reportados en la literatura [112] son superiores a la densidad de dislocaciones obtenida para el material API 5L X60 en la condición CE. La razón de que haya mayor densidad de dislocaciones en el caso del P91 se debe a dos razones: 1) existe un alto contenido de Cr como aleante (~9%) y este elemento actúa como átomo sustitucional en la red de $Fe-\alpha$ cuyo campo de tensiones alrededor de él interactúa con el campo de tensiones alrededor de las dislocaciones y las ancla, 2) la segunda razón se debe a que este material generalmente tiene una microestructura compuesta por precipitados submicrónicos muy finos, como lo son los carbonitruros de Nb y V que igualmente por interacción entre los campos de tensiones alrededor de ellos y los de las dislocaciones, las ancla. Todo lo anterior evita entonces que las dislocaciones se aniquilen y produce que haya más densidad de éstas. Es claro que la densidad de dislocaciones y por lo tanto los sitios de atrapamiento asociados a ellas es afectada por el grado de deformación plástica

Si se acepta la suposición de que las densidades de atrapamiento asociadas a los sitios en bordes de grano e interfaces entre Fe_3C - $Fe-\alpha$ se mantienen constantes con la deformación plástica, entonces la diferencia de $N\rho$ entre cada muestra laminada y la muestra en la condición CE de la tabla 6.7, correspondería a la densidad de sitios $N\rho$ que exactamente se formaron por el proceso de laminación. Continuando con esta idea, se realizó el mismo cálculo para los valores de N_w determinados en los ajustes para las mismas muestras de la tabla 6.7. De esta forma, en la tabla 6.8 se indicaron los valores de $N\rho$ asociados a los sitios de las dislocaciones que se generan exclusivamente durante el

proceso de laminación en frío, considerando en la columna $N\rho_{\text{DRX}}$ lo obtenido por medio de la técnica de difracción de rayos X, mientras que en la columna $N\rho_{\text{AJU}}$ lo obtenido según los valores de N_w de los ajustes.

Tabla 6.8. Densidad de sitios asociados a las dislocaciones que se crearon durante la deformación plástica.

N° de Muestra	% ε_p	$N\rho_{\text{DRX}}$ (mol/cm ³)	$N\rho_{\text{AJU}}$ (mol/cm ³)
3	0	0	0
5	2,14	$2,63 \times 10^{-6}$	$7,71 \times 10^{-4}$
6	5,67	$2,34 \times 10^{-7}$	$2,50 \times 10^{-3}$
8	11,37	$2,14 \times 10^{-7}$	$3,75 \times 10^{-2}$
9	11,37	$2,00 \times 10^{-7}$	$1,87 \times 10^{-2}$
10	23,48	$1,16 \times 10^{-6}$	$3,46 \times 10^{-2}$
18	75,50	$1,49 \times 10^{-6}$	$1,32 \times 10^{-3}$

Como se observó de la tabla 6.8 anterior, la densidad $N\rho_{\text{AJU}}$ en todas las muestras es de 2 a 5 órdenes de magnitud superior que la densidad $N\rho_{\text{DRX}}$. Sumado a ello, se observa que el total de densidades entre las densidades teóricas promedio calculadas para bordes de grano, interfaces $\text{Fe}_3\text{C} - \text{Fe}-\alpha$ y sitios de dislocaciones ($N\rho$) en las muestras analizadas para la elaboración de las tablas 6.7 y 6.8 es de aproximadamente $N_{\text{total}} \sim 3 \times 10^{-5}$ mol/cm³, que es mucho menor a las densidades de las trampas débiles N_w calculadas en los ajustes para las muestras laminadas en frío. No es así para la muestra en la condición CE, en la cual la densidad promedio de los valores óptimos de las trampas débiles obtenida de los ajustes fue de $N_w = 2,53 \times 10^{-5}$ mol/cm³, valor que está en el orden de N_{total} . Esto indica que debe existir otro u otros defectos diferentes a los bordes de grano, las interfaces $\text{Fe}_3\text{C} - \text{Fe}-\alpha$ y las dislocaciones, que actúan como trampas débiles y que son los que predominan en el proceso de difusión en las muestras en la condición LF.

Esta explicación se observa mejor en la siguiente figura:

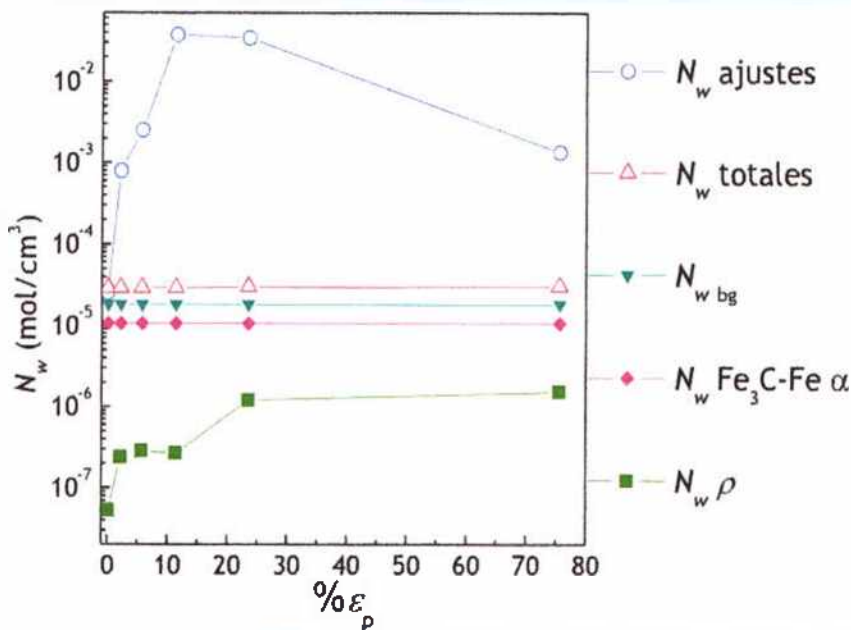


Figura 6.7. Comparación de la densidad de sitios trampa calculados teóricamente asociados a las dislocaciones ($N_w \rho$), a las interfaces entre la cementita y la matriz ferrítica ($N_w \text{Fe}_3\text{C} - \text{Fe} - \alpha$) y para los bordes de grano ($N_w \text{bg}$). N_w totales es la densidad total entre dislocaciones, interfaces y bordes de grano en cada muestra. N_w ajustes es la densidad para las trampas débiles obtenida en los ajustes.

En la figura anterior el valor de N_w ajustes de la muestra con la mayor deformación plástica corresponde justamente al valor que se sale de la tendencia incremental de N_w con el grado de deformación plástica observada en la figura 5.23 para las otras muestras laminadas en frío. Aun así la densidad N_w total observada en la figura 6.7 no alcanza a suplir la diferencia con respecto a la densidad N_w obtenida de los ajustes para dicha muestra.

6.5.1.1.1. Trampas débiles predominantes en las muestras laminadas en frío

En esta sección se propone la siguiente discusión sobre las posibles trampas del tipo débil que suplan los altos valores de la densidad N_w obtenida en los ajustes para las muestras en la condición LF.

Luego de la laminación en frío podrían quedar regiones de la red cristalina en tensión. Las regiones con tensiones de tracción podrían ser sitios de atrapamiento de carácter débil. Dichas regiones se encuentran distribuidas en todo el material. Cabe aclarar que estas tensiones son distintas a las microtensiones debidas a los campos de microdeformación de la red alrededor de las dislocaciones y también son diferentes a las macro tensiones.

Si estas tensiones fuesen significativamente altas y mayores que la tensión de fluencia del material, el perfil de energías correspondiente a esta situación podría ser el que se presenta en la figura a continuación.

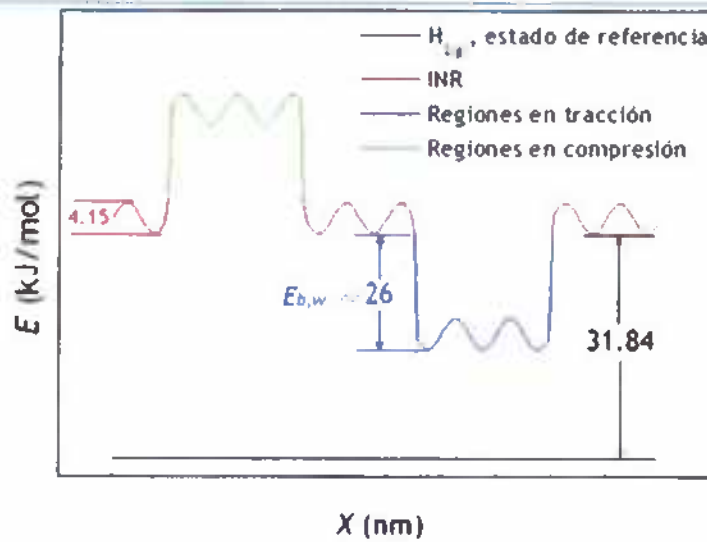


Figura 6.8. Esquema de las energías para los sitios de la red cristalina en regiones con tensiones de tracción y compresión.

En la figura anterior los niveles de energía de las regiones en tracción o compresión corresponderían en valor absoluto a aproximadamente la diferencia de energía referida a los INR y que sería la energía de unión $E_{b,w}$ obtenida a partir de los ajustes para las trampas débiles. Esto es, unos 26 kJ/mol.

A. Ramasubramanian y col [57] calcularon las energías de disolución del $H_{2(g)}$ en una red de hierro bcc. Según el esquema de la figura 6.8 la energía de disolución del $H_{2(g)}$ en la región tensionada en tracción sería de aproximadamente 6 kJ/mol. Según lo obtenido por estos autores este nivel de energía se alcanzaría con estados de tracción que implican el aumento de aproximadamente el 1,8% en las distancias interatómicas. Se cree entonces que este aumento considerable podría ser concebible en regiones muy acotadas del material donde las tensiones son efectivamente muy altas.

6.5.1.2. Trampas fuertes

Para el caso de las trampas fuertes, en la sección 5.3 y de las figuras 5.26 y 5.28, se observó que las energías en la condición LF son mayores que en la condición CE. Así que se puede pensar que los defectos predominantes que actúan como trampas fuertes son diferentes según la condición del material, esto es CE ó LF.

En vista de la banda observada de dispersión de los resultados de los ajustes, no se puede afirmar que haya una dependencia de la energía de las trampas fuertes con el grado de deformación en las muestras LF. El primer transitorio c_1 para las muestras en la condición LF también presentó los mismos valores de energías que los transitorios subsiguientes.

Las energías para el material en la condición CE, considerando tanto los valores óptimos como las cotas de error se encuentran comprendidas entre $54,12 \text{ kJ/mol} \leq E_{b,s} \leq 59,30$

kJ/mol y considerando solo los valores óptimos en el rango de $56,39 \text{ kJ/mol} \leq E_{b,s} \leq 58,32 \text{ kJ/mol}$. Es decir que la energía de trampas fuertes para el material en la condición CE se encuentra en el orden de los 57 kJ/mol que es el valor promedio de los rangos anteriores. Para el material en la condición LF tanto para el primer transitorio c_1 como para los subsiguientes, considerando los valores óptimos y las cotas de error se determina que las energías están comprendidas en el rango de valores entre $58,12 \text{ kJ/mol} \leq E_{b,s} \leq 63,66 \text{ kJ/mol}$ y considerando solo los valores óptimos entre $58,50 \text{ kJ/mol} \leq E_{b,s} \leq 63,66 \text{ kJ/mol}$. Así que, la energía de las trampas fuertes para el material en la condición LF está en el orden de los 61 kJ/mol que es el valor promedio de los rangos anteriormente indicados.

A este punto se puede entonces definir que las energías de unión de las trampas débiles y fuertes, calculadas en los ajustes, no resultaron ser dependientes de la deformación plástica. Resultado que también fue sustentado por Kurnick y Johnson [70].

En cuanto a las densidades de las trampas fuertes (N_s), de las figuras 5.25 y 5.27, se observaron claramente dos aspectos: el primero es que las densidades aumentan con el incremento de la deformación plástica y el segundo que hay una mayor concentración de trampas fuertes en el primer transitorio de permeación c_1 en relación a los subsiguientes, para todas las muestras del material en la condición LF. Se atribuye entonces a este último aspecto la explicación al retraso que presentaron todas las muestras laminadas en el primer transitorio de permeación a 30°C .

Considerando los valores óptimos y las cotas de error para el material en la condición CE, la densidad N_s promedio fue de $1,92 \times 10^{-8} \text{ mol/cm}^3$ y considerando sólo los valores óptimos la densidad promedio fue de $1,12 \times 10^{-8} \text{ mol/cm}^3$. Para el material en la condición LF, considerando las cotas de error y sin incluir el primer transitorio c_1 , se obtuvo que la diferencia entre la menor densidad es de un poco más de un orden de magnitud. Y la diferencia de densidades entre las muestras en la condición CE y la condición LF con el $2,14 \% \varepsilon_p$ es de alrededor un orden de magnitud. Para el primer transitorio c_1 en las muestras LF, las diferencias entre las densidades corresponden a la misma magnitud que lo observado para los otros transitorios.

De lo que se encontró en la literatura, según las magnitudes de las energías de unión y considerando el hecho de que las trampas fuertes deben estar asociadas a defectos que se crean en la medida en que se deforma plásticamente el material, se postula que éstas son posiblemente vacancias, agregados de vacancias ó microcavidades.

Ramasubramaniam y col. [57] calcularon las energías de interacción entre 1 átomo de H - vacancia y también entre múltiples átomos de H - vacancia, empleando los mismos métodos de los primeros principios para calcular las energías de interacción entre el H - dislocaciones. Encontraron que las energías de unión entre 1 átomo de H -vacancia pueden ser de 54,11 kJ/mol ó 58,73 kJ/mol. Lo interesante además, es que a partir de 4 átomos de H en una vacancia las energías de interacción disminuyen a valores de menos de 29 kJ/mol, que corresponderían a valores de energías de trampas débiles según lo calculado en esta tesis. Es decir, según el número de átomos de H en una vacancia, esta podría comportarse como una trampa fuerte o una débil. En el caso de esta tesis, donde se encontraron valores de densidades de trampas débiles muy altas en todas las muestras del material laminado en frío, es muy improbable que las vacancias con energía de interacción del orden de las trampas débiles sean el defecto predominante que actúa como trampa débil en estas muestras.

La posibilidad de que existan agregados de vacancias, en el acero API 5L X60, a temperatura ambiente y a las temperaturas de los ensayos de permeación, esto es a 30, 50 y 70°C, se fundamentó en lo indicado por Vehanen [58] y por Hill y Johnson [56]. Vehanen demostró que las monovacancias pueden moverse y agregarse desde los -53°C hasta temperaturas de 277°C. Hill y Johnson también indicaron que a partir de los -50°C las vacancias pueden moverse y a 250°C desaparecen, escapando del espécimen que las contiene. La máxima temperatura a la que fueron sometidas todas las muestras del acero API 5L X60 fue de 110°C y esto fue antes de iniciar los ensayos de permeación. Esta temperatura no es suficiente ya sea para eliminar las vacancias que se pudieron crear con la deformación plástica o para eliminar las vacancias que ya estuvieran en el material en la condición CE. En el trabajo de Nagumo y col. [105] también se demostró a través de análisis térmico TDS, que los agregados de vacancias y las dislocaciones son los defectos asociados a los sitios de atrapamiento para un acero ferrítico deformado plásticamente, basándose en el hecho de que al someter el material deformado a recocidos de 300°C y de más de 400°C se eliminan respectivamente las vacancias y las dislocaciones. Por ende el H desorbido del acero deformado y sometido a esos tratamientos térmicos disminuye en comparación al material deformado y sin recocer.

Las microcavidades como sitios de atrapamiento para el H fueron propuestas por Hill y Johnson en 1959 [56], también por Oriani en 1970 [31] y por Choo y Lee en 1982 [52]. Son Choo y Lee quienes calcularon una energía de unión entre H - microcavidades del orden de los 27, 6 kJ/mol, que corregida sería de 31,05 kJ/mol (ver tabla 6.6). Sin embargo, como ya se discutió en la sección 6.5.1.1 estas energías deben ser mayores si el modelo para su cálculo fuera el del equilibrio local.

Además de lo anterior, lo que se discute en esta tesis, es que la energía de interacción entre el H y las microcavidades debería ser superior a la energía de las vacancias, por dos razones: A) se podría pensar que las microcavidades son aglomerados de vacancias, por lo tanto las microcavidades contendrían muchos sitios de alta energía en el orden de los 58 kJ/mol; B) las microcavidades se pueden considerar como “superficies internas” en las cuales el H queda adsorbido, si es así, las energías de interacción deben ser del orden de la entalpía de adsorción del H en el Fe y esto es de 100 kJ/mol [111].

Otros sitios de atrapamiento para el H, que podrían comportarse como trampas fuertes son sitios en las interfaces de los precipitados de carburos de titanio o niobio [113], dado que el acero API 5L X60 estudiado en este trabajo presenta estos dos elementos como microaleantes. En la literatura, Pressouyre y Bernstein [35], determinaron por medio de permeación electroquímica la energía de atrapamiento de trampas irreversibles, que según ellos son sitios en la interfaz de los precipitados de TiC, esto fue de $E_b = 94,51$ kJ/mol.

En el trabajo de Wei y col. [113], se demostró que los precipitados de TiC pueden ser coherentes, semi-coherentes o incoherentes y que esto define la forma y tamaño del precipitado, lo cual puede controlarse con las temperaturas de revenido como tratamiento posterior al temple en los aceros. Demostraron por medio de ensayos térmicos TDS, que las partículas de TiC coherentes o semi-coherentes atrapan el H, a temperatura ambiente, en sitios de la interfaz matriz-precipitado, con una energía de activación de $E_a = 55,8$ kJ/mol, esto es correspondiente a una energía de unión de $E_b \sim 51,65$ kJ/mol. Y que cuanto mayor es este desajuste mayor es la capacidad de atrapamiento del H. Demostraron que para los carburos de Nb este desajuste es mayor y por lo tanto deberían tener mayor capacidad de atrapamiento que los carburos de titanio. Por otra parte las partículas de TiC incoherentes que se forman a temperaturas de revenido superiores a 800°C albergan el H dentro de la misma partícula, en lugares vacantes de C y por lo tanto sólo es posible el atrapamiento en éstas a alta temperatura. Concluyen entonces que las partículas de TiC incoherentes deben tener energías de atrapamiento superiores a las de TiC coherentes o semi-coherentes.

Si estos precipitados estuviesen presentes en el material API 5 L X60 estudiado en esta tesis, serían los del tipo coherente o semi-coherente los que interactuarían con el H, dadas las temperaturas que se emplearon en los experimentos de difusión. Además, como la densidad de las trampas fuertes incrementa con el grado de deformación y la cantidad de los precipitados no se ve alterada por este proceso, entonces puede ser que ya no tengan tanta influencia en el retraso de la difusión en las muestras laminadas como si en la condición CE.

6.6. Primer y segundo transitorio a 30°C

En las muestras en la condición LF el segundo transitorio creciente a 30°C se desarrolló más rápidamente que el primero a esta misma temperatura. Antes de realizar los ajustes de los transitorios teóricos a los transitorios experimentales, se pensaba que esto ocurría porque existían trampas de muy alta energía, esto sería con una energía de unión mayor que 61 kJ/mol, ya que esta energía de unión fue la obtenida para las trampas presentes en el acero API 5LX60 en la condición LF.

Sin embargo al realizar los ajustes de los primeros transitorios a 30°C de todas las muestras laminadas en frío se encontró que la energía de unión de las trampas fuertes ($E_{b,s}$) en este primer transitorio era prácticamente la misma que la obtenida para los demás transitorios. En cambio la densidad de las trampas fuertes (N_s) para este primer transitorio a 30°C sí dio considerablemente diferente. Se obtuvo densidades N_s mayores para el primer transitorio a 30°C en comparación a los otros transitorios, para cada muestra en la condición LF.

Lo anterior significa que hay una cierta cantidad de trampas fuertes con energías de unión de 61 kJ/mol que no se lograron vaciar durante el primer desgasado a 30°C. Por lo tanto el segundo transitorio creciente a esta misma temperatura se desarrolló más rápidamente. En este tesis no se encontró una explicación de por qué esto ocurre.

El hecho de que este fenómeno no se haya presentado en las muestras en la condición CE podría indicar que las trampas del tipo fuerte que no se vacían en el primer desgasado a 30°C en las muestras laminadas en frío no son las predominantes en las muestras en la condición CE. Es decir, a pesar de que deben estar presentes en la condición CE (dado que las energías de unión de las trampas del tipo fuerte en el material en la condición CE 59 kJ/mol y en la condición LF 61 kJ/mol son cercanas entre sí) pero la cantidad en la que se encuentran es tan baja que su efecto sobre los transitorios de permeación es despreciable.

En la literatura se encontraron diversas postulaciones frente a este fenómeno, por ejemplo, M.A. Mohtadi-Bonab y col [34] que estudiaron el efecto de los tratamientos térmicos en la fisuración inducida por H en un acero API X 70, se basaron en lo indicado por G.M. Pressouyre e I.M. Bernstein [35], esto es, el acero puede contener trampas para el H del tipo reversible e irreversible, por lo tanto en el primer transitorio de permeación el H se aloja en éstas, no pudiendo salir de las trampas irreversibles durante el primer desgasado, es decir que sólo participarán en el proceso de difusión de H las trampas reversibles a partir del segundo transitorio de permeación. G.M. Pressouyre e I.M.

Bernstein indicaron que las trampas irreversibles son sitios creados en las interfaces entre las partículas de carburo de titanio TiC y la matriz ferrítica del acero, con una energía de unión entre 0,8 a 0,98 eV (77,05 a 94,52 kJ/mol). Esta postulación no aplica en esta tesis porque no se encontraron energías de tales magnitudes.

En el trabajo reciente de H. M. Ha y col. [106], determinan parámetros de difusión y energías de atrapamiento empleando dos técnicas: permeación de H con detección electroquímica y desorción térmica TDS, en un acero API 5L X 70 (máx. 0,26 %C), con una microestructura compuesta de ferrita y perlita, en la condición de entrega y deformado plásticamente por laminación en frío, con porcentajes de reducción de espesor de 10 %, 20 % y 40 %. Realizaron tres ciclos de permeación, se supone que a 25°C ya que no mencionan la temperatura, con carga catódica (NaCl, NH₄SCN pH-8, $i = -500 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) como promotor de H. Encontraron que el primer transitorio creciente se desarrollaba más lentamente que el segundo y el tercero, mientras que los respectivos desgasados eran iguales, tanto para el material en la condición de entrega como deformado plásticamente. Ha y col. atribuyen este comportamiento a dos causas, la primera a la presencia de óxidos superficiales que dificultan el ingreso del H al material. Estos óxidos podrían haber sido reducidos electroquímicamente por efecto de la polarización de la superficie de entrada de la membrana ya que usaron carga catódica. Esta reducción ocurriría al inicio de los ensayos de permeación tal que al realizarse el segundo transitorio los óxidos superficiales ya no estarían y no retrasarían el pasaje de H al material como si ocurre en el primer transitorio. La segunda causa la atribuyen a la presencia de trampas “irreversibles a temperatura ambiente” que se llenan en la primera carga y que no se vacían con los desgasados respectivos.

Con respecto al trabajo de Ha y col se indican los siguientes comentarios: las membranas de permeación fueron cubiertas con paladio y es probable que dicha capa haya quedado con poros tal que se hayan formado óxidos en esas zonas. Por otro lado puede ser que sea poco factible la suposición de la reducción de los óxidos superficiales puesto que no siempre la reducción de ellos es completa. Por otro lado sus resultados son diferentes a lo obtenido en esta tesis, para comenzar, en el caso del material en la condición de entrega los transitorios de permeación crecientes a 30°C, tanto el primero como el segundo, se desarrollaron de igual forma, incluso, a pesar de emplear una actividad de H menor ($a_H = 1$), que representa una condición favorable para la detección de las posibles diferencias entre el primer y segundo transitorio, como se mencionó previamente en la sección 6.1. En cuanto a las trampas que retrasan el primer transitorio creciente, H. M. Ha y col. proponen que esto ocurre por el atrapamiento de H en trampas del tipo irreversible, en cambio, en esta tesis se indica que para que este retraso ocurra las trampas no tienen

que ser irreversibles, pueden ser del tipo fuerte que se encuentran en cierta cantidad, tal que no se vacían en un tiempo específico en el que ocurre el desgasado. En cuanto a la hipótesis de reducción de la película de óxido sobre la superficie de las membranas, esto es poco probable en los ensayos realizados en esta tesis, ya que como se discutió en la sección 6.3 no hubo efectos de superficie que influyeran en los ensayos de difusión.

7. Conclusiones

1. Se comprobó experimentalmente que la permeabilidad del hidrógeno en el acero API 5L X60 es independiente del grado de deformación plástica, aumenta con el incremento de la temperatura y de la actividad. En presencia de tensiones externas de tracción y de magnitudes menores a la tensión de fluencia del material aumenta de forma reversible. Para su determinación es más preciso emplear cargas de H que impliquen bajas actividades como es el caso de carga de H gaseoso.
2. Se construyó un equipo en el cual se realizaron ensayos de permeación de hidrógeno, aplicando simultáneamente tensiones de tracción sobre el material estudiado. Se concluyó que para lograr una mayor confiabilidad en el valor del coeficiente de permeación (ϕ), obtenido a partir de este tipo de ensayos, en aceros, es preferible utilizar un material con una alta resistencia a la fluencia. Por lo tanto se debe además contar con un equipo adecuado en el cual las tensiones que se puedan aplicar sean de por lo menos el 60% de la tensión de fluencia del material estudiado.
3. Se comprobó experimentalmente que el coeficiente de difusión aparente del acero API 5L X60, es afectado por el grado de deformación plástica del material. Disminuye en la medida que la deformación aumenta. Y el incremento de la temperatura aumenta su valor. Pero, no es afectado por la presencia de tensiones externas de tracción de magnitudes menores a la tensión de fluencia del material.
4. En un acero como el estudiado en esta tesis se determinó una energía de unión crítica ($E_{b,crit}$) de 40 kJ/mol, a 50°C y a una actividad de hidrógeno a la entrada de la superficie ($a_{H,x=0}$) igual a 1. Esto quiere decir que las trampas con una energía de unión $E_b \leq 40$ kJ/mol tendrán una fracción de sitios trampa ocupados por H despreciable frente a la unidad ($\theta \ll 1$). Estas trampas se denominaron débiles, mientras que las trampas con una energía de unión $E_b > 40$ kJ/mol tendrán una fracción de sitios que no es despreciable frente a la unidad. Estas trampas se denominaron fuertes. La determinación de la energía de unión crítica se realizó a partir del cálculo de transitorios teóricos con un programa desarrollado en esta tesis que resuelve numéricamente la ecuación de difusión con dos poblaciones de trampas, débiles y fuertes.
5. La temperatura influye levemente en el valor de la energía $E_{b,crit}$ mientras que la actividad $a_{H,x=0}$ influye considerablemente en este valor. Para un rango de temperaturas entre 10 a 90°C y una actividad $a_{H,x=0}$ igual a 1 como es el caso de las condiciones de los

ensayos de esta tesis, la energía $E_{b,crit}$ está comprendida entre 38,9 kJ/mol a 41,3 kJ/mol, es decir en promedio 40 kJ/mol. Es decir la energía de unión crítica estará definida entre las variables experimentales principalmente por el tipo de carga, esto es por la actividad.

6. Se postuló una hipótesis fundamentada matemáticamente sobre la existencia de un tercer tipo de trampas en un acero similar al estudiado, donde las energías de unión son superiores a 70 kJ/mol. En esta hipótesis se plantea que cuando un material contiene trampas con energías de unión igual o superiores a 70 kJ/mol el H difunde formando un frente que crece a través de la membrana de permeación hasta llegar a la superficie de salida. Resultado de ello se obtienen transitorios crecientes de permeación con una alta pendiente, tipo “escalón”. Se demostró que la forma del transitorio y por ende el frente no son influenciados por la cantidad de las trampas débiles.

7. Se comprobó que el coeficiente de difusión D_{L+W} según la ecuación: $D_{L+W} = D_L / (1 + K_w \times N_w)$ es sólo afectado por las trampas débiles. Este coeficiente es diferente al coeficiente de difusión aparente (D_{ap}) ya que éste es afectado por todo tipo de trampa presente en el material, esto es débiles y fuertes.

8. El método de resolución por diferencias finitas de la ecuación de difusión propuesto en esta tesis fue validado. Para ello se calcularon los tiempos de retraso “time-lag” de transitorios crecientes y decrecientes teóricos. Estos últimos obtenidos resolviendo numéricamente la ecuación de difusión para el caso de una membrana de hierro de 1 mm de espesor a una temperatura de 300 K, en la cual existe una población de trampas y variando en cada uno de ellos el valor de la actividad entre 0,2115 hasta $2,115 \times 10^9$. Estos resultados se compararon con los “time-lag” obtenidos a partir de una ecuación analítica determinada por McNabb y Foster, también para el caso de una membrana de hierro, de espesor 1 mm y variando la actividad entre 0,2115 hasta $2,115 \times 10^9$, es decir variando el parámetro β de esta ecuación entre $1 \times 10^{-4} \leq \beta \leq 1 \times 10^6$. Los tiempos resultantes son prácticamente iguales.

9. El primer y segundo transitorio de permeación a 30°C son diferentes si el acero API 5L X60 es deformado plásticamente. El primero se desarrolla más lentamente que el segundo como consecuencia de un efecto único de una cierta densidad de trampas fuertes presentes en el material que no logran vaciarse luego del primer transitorio decreciente de permeación.

10. A partir de los ajustes teóricos a los transitorios experimentales se encontró que las trampas contenidas en el acero API 5L X60 tanto en la condición CE como LF, a las temperaturas de 30°C, 50°C y 70°C se caracterizan por tener trampas débiles con energías de unión entre $13 \text{ kJ/mol} \leq E_{b,w} \leq 39 \text{ kJ/mol}$ y trampas fuertes con energías de unión entre $54,12 \text{ kJ/mol} \leq E_{b,s} \leq 63,66 \text{ kJ/mol}$.
11. Los espesores de las muestras de esta tesis, comprendidos entre 0,015 cm a 0,339 cm, fueron adecuados, dado que no hubo efectos de superficie que influyeran en la determinación de los parámetros de difusión para el material API 5L X60, tanto en la condición CE como en la condición LF.
12. Se determinó el volumen molar parcial de H (V_H^-) en el acero API 5L X60 en la condición de entrega, comprendido entre $1,4 \text{ cm}^3/\text{mol}$ y $3 \text{ cm}^3/\text{mol}$, rango que se encuentra en el orden de lo reportado en la literatura.
13. Los defectos microestructurales predominantes que se proponen como trampas débiles en el acero API 5L X60 en la condición CE son los bordes de grano, las interfaces entre los carburos de cementita y la matriz ferrítica y las dislocaciones. En el caso del material en la condición LF, estos defectos deben también estar presentes, pero no son las trampas débiles predominantes. Se propone que para el material en la condición LF, las trampas débiles predominantes están asociadas a regiones de la red con tensiones de tracción que se generan durante la laminación.
14. Los defectos microestructurales que se proponen como las trampas fuertes en el acero API 5L X60 tanto en la condición CE como LF son las vacancias, agregados de vacancias, microcavidades e interfaces de precipitado de titanio. En el caso del material en la condición CE podrían ser influyentes las interfaces de los precipitados de titanio. En el material en la condición LF las vacancias, los agregados de vacancias y las microcavidades podrían aumentar con el grado de deformación plástica.
15. Se lograron obtener curvas de desorción térmica teóricas, asumiendo que el fenómeno de desorción de H está gobernado por la difusión y no por el proceso de desatrapamiento. Si los espectros de TDS calculados en esta tesis coincidiesen con espectros TDS obtenidos experimentalmente, se podría comprobar que el proceso de desorción cumple con la asunción mencionada y además que el proceso de difusión cumple con el modelo del equilibrio local.

Futuras Líneas de Investigación

- >. Estudiar el efecto de las tensiones externas de tracción sobre un acero con una muy alta tensión de fluencia en ensayos de permeación de hidrógeno. Desarrollar un equipo para realizar este estudio tal que se pueda aplicar sobre la probeta del material como mínimo un 60% de su tensión de fluencia.

- >. Realizar ensayos de desorción térmica en un acero API 5L X60 tanto en la condición de entrega como deformado plásticamente en diferentes grados, con el fin de determinar experimentalmente los espectros de desorción. Comparar con lo calculado en esta tesis, en miras de poder validar el modelo de cálculo basado en la teoría del equilibrio local.

- >. Realizar estudios microestructurales, en el acero API 5L X60, para determinar la posible existencia de precipitados de titanio o niobio que podrían actuar como trampas para el H.

- >. Estudiar e investigar en profundidad alguna técnica que permita la determinación de tensiones en la red o tensiones residuales que quedan luego de la laminación en frío de las muestras del acero API 5L X60. Ya que eventualmente las regiones de la red que quedan en tracción podrían actuar como trampas para el H.

Referencias

- [1] "Highlighting Hydrogen: Hawaii's Success with Fuel Cell Electric Vehicles Offers Opportunity Nationwide," 2014. [Online]. Available: <http://energy.gov/eere/articles/highlighting-hydrogen-hawaii-s-success-fuel-cell-electric-vehicles-offers-opportunity>. [Accessed: 22-Sep-2014].
- [2] "Energy Department Announces \$2 Million to Develop Supply Chain, Manufacturing Competitiveness Analysis for Hydrogen and Fuel Cell Technologies." [Online]. Available: <http://energy.gov/eere/articles/energy-department-announces-2-million-develop-supply-chain-manufacturing>. [Accessed: 22-Sep-2014].
- [3] Y. Fukai, *The Metal-Hydrogen system*, 2^o ed. Alemania: Springer Berlin Heidelberg, 2005.
- [4] F. Eiichi Fujita, "Equilibria Properties," in *Hydrogen Degradation of ferrous Alloys*, R. A. Oriani, J. P. Hirth, and M. Smialowski, Eds. New Jersey: Noyes Publication, 1985, pp. 1-15.
- [5] H. P. Van Leeuwen, "Fugacity of Gaseous Hydrogen," in *Hydrogen Degradation of ferrous Alloys*, R. A. Oriani, J. P. Hirth, and M. Smialowski, Eds. New jersey: Noyal publications, 1985, pp. 18-19.
- [6] C. G. Interrante, *Basics Aspects of the problems of hydrogen in steels; Current solutions to hydrogen problems in steels*. ASM, 1982, pp. 3-17.
- [7] "Hydrogen in Steels," 2007. [Online]. Available: <http://www.keytometals.com/page.aspx?ID=CheckArticle&site=kts&NM=206>. [Accessed: 02-Sep-2014].
- [8] H. H. Johnson, N. Quick, and A. J. Kumnick, "Hydrogen Trapping Mechanisms by Permeation Techniques," *Scr. Metall.*, vol. 13, pp. 67-72, 1979.
- [9] K. Kiuchi and R. B. Mclellan, "The Solubility and Diffusivity of Hydrogen in well-annealed and deformed iron," *Acta Metall.*, vol. 31, no. 7, pp. 961-984, 1983.
- [10] E. Riecke and K. Bohnenkamp, "Über den Einfluss von Gitterstörstellen in Eisen auf die Wasserstoffdiffusion," *Z. Met.*, vol. 75, pp. 76-81, 1984.

- [11] R. S. Chaudhary and E. Riecke, "Untersuchungen zum Einfluß des Stahlgefüges auf die instationäre Wasserstoffpermeation," *Mater. Corros.*, vol. 32, no. 2, pp. 73-78, 1981.
- [12] R. W. Pasco and P. J. Ficalora, "Entry of Hydrogen from the gas phase," in *Hydrogen Degradation of ferrous Alloys*, R. A. Oriani, J. P. Hirth, and M. Smialowski, Eds. New Jersey: Noyes Publications, 1985, pp. 199-202.
- [13] R. A. Oriani, "The Physical and Metallurgical Aspects of Hydrogen in Metals," in *ICCF4 Fourth International Conferencia in Cold Fusion*, 1993, pp. 1-42.
- [14] *Metals Handbook*, 9th ed. Ohio, USA: ASM International, The Materials Information Society, 1987, p. Vol 13.
- [15] R. K. Dayal and N. Parvathavarthini, "Hydrogen embrittlement in power plant steels," *Sadhana*, vol. 28, no. August, pp. 431-451, 2003.
- [16] R. P. Gangloff, "Critical Issues in Hydrogen Assisted Cracking of Structural Alloys," in *Environment Induced Cracking of Metals (EICM-2)*, Oxford: Elsevier Science, 2006, pp. 1-24.
- [17] C. Zapffe and C. Sims, "Hydrogen embrittlement, internal stress and defects in steel," *Trans. AIME*, vol. 145, no. 1941, pp. 225-271, 1941.
- [18] A. R. Troiano, "The role of hydrogen and other interstitials in the mechanical behavior of metals," *Trans. ASM*, vol. 52, no. 1, pp. 54-80, 1960.
- [19] R. A. Oriani, "Hydrogen Embrittlement of steels," *Annu. Rev. Mater. Sci.*, vol. 8, no. 1, pp. 327-357, 1978.
- [20] R. A. Oriani and P. H. Josephic, "Equilibrium and kinetic studies of the hydrogen-assisted cracking of steel," *Acta Metall.*, vol. 25, no. 9, pp. 979-988, 1977.
- [21] C. D. Beachem, "A new model for hydrogen-assisted cracking (hydrogen 'embrittlement')," *Metall. Trans.*, vol. 3, no. 2, pp. 441-455, 1972.
- [22] S. P. Lynch, "Environmentally assisted cracking: overview of evidence for an adsorption-induced localised-slip process," *Acta Metall.*, vol. 36, no. 10, pp. 2639-2661, 1988.

- [23] T. Tabata and H. K. Birnbaum, "Direct observations of hydrogen enhanced crack propagation in iron," *Scr. Metall.*, vol. 18, no. 3, pp. 231-236, 1984.
- [24] R. P. Gangloff, "Hydrogen Assisted Cracking of High Strength Alloys," in *Comprehensive Structural Integrity*, Vol 6., I. Milne, R. Ritchie, and B. Karihaloo, Eds. New York: Elsevier Science, 2003, pp. 106-117.
- [25] P. Kedzierzawski, "Diffusivity of Hydrogen and its Isotopes in Iron Alloys," in *Hydrogen Degradation of ferrous Alloys*, R. A. Oriani, J. P. Hirth, and M. Smialowski, Eds. New Jersey: Noyes Publications, 1985, pp. 251-269.
- [26] R. A. Oriani, "Hydrogen in Metals," in *Proc.Conf. Fundamentals Aspects of SCC*, 1967, pp. 32-50.
- [27] J. Manning, "Theory of Diffusion," in *Diffusion ASM*, 1973, pp. 1-24.
- [28] a.-M. Brass and J. Chêne, "Influence of tensile straining on the permeation of hydrogen in low alloy Cr-Mo steels," *Corros. Sci.*, vol. 48, no. 2, pp. 481-497, Feb. 2006.
- [29] J. Lufrano, "ENHANCED HYDROGEN CONCENTRATIONS AHEAD OF ROUNDED NOTCHES AND CRACKS&COMPETITION BETWEEN PLASTIC STRAIN AND HYDROSTATIC STRESS," *Acta Metall.*, vol. 46, no. 5, pp. 1519-1526, 1998.
- [30] L. S. Darken and R. P. Smith, "Behavior of hydrogen in steel during and after immersion in acid," *Corrosion*, vol. 5, no. 1, pp. 1-16, 1949.
- [31] R. A. Oriani, "The diffusion and trapping of hydrogen in steel," *Acta Mater.*, vol. 18, pp. 147-157, 1970.
- [32] G. M. Pressouyre, "A Classification of Hydrogen Traps in Steel," *Metall. Trans. A*, vol. 10 A, pp. 1571-1573, 1979.
- [33] D. H. Ferriss and A. Turnbull, "Analysis of reversible and irreversible hydrogen trapping in metals. Report DMA (A) 154," 1988.
- [34] M. a. Mohtadi-Bonab, J. a. Szpunar, L. Collins, and R. Stankievech, "Evaluation of hydrogen induced cracking behavior of API X70 pipeline steel at different heat treatments," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 39, no. 11, pp. 6076-6088, Apr. 2014.

- [35] G. M. Pressouyre and I. M. Bernstein, "A quantitative analysis of hydrogen trapping," *Metall. Trans. A*, vol. 9A, pp. 1571-1580, 1978.
- [36] M. I. Luppo and J. Ovejero Garcia, "The influence of microstructure on the trapping and diffusion of Hydrogen in a low carbon steel," *Corros. Sci.*, vol. 32, no. 10, pp. 1125-1136, 1991.
- [37] A. H. M. Krom and A. D. Bakker, "Hydrogen Trapping Models in Steel," *Metall. Mater. Trans. B*, vol. 31 B, pp. 1475-1482, 2000.
- [38] W. M. Robertson and A. W. Thompson, "Permeation measurements of hydrogen trapping in 1045 steel," *Metall. Mater. Trans. A*, vol. 11, no. 4, pp. 553-557, 1980.
- [39] R. E. Reed-Hill, *Principios de Metalurgia Física*, 2nd ed. México: Compañía Editorial Continental S.A, 1980, p. 386.
- [40] A. McNabb and P. K. Foster, "A new analysis of the diffusion of hydrogen in iron and ferritic steels," *Trans. AIME*, vol. 227, pp. 618-626, 1963.
- [41] E. Riecke, "Untersuchungen zum Einfluß des Stahlgefüges auf die stationäre Wasserstoffpermeation," *Werkstoffe und Korrosion*, vol. 32, pp. 66-72, 1981.
- [42] P. Bruzzoni, "Efectos de superficie en la difusión de hidrógeno en hierro y aleaciones ferrosas," Universidad de Buenos Aires, 2003.
- [43] M. A. V Devanathan and Z. Stachurski, "The adsorption and diffusion of electrolytic hydrogen in palladium," *Proc. Roy. Soc.*, vol. A 270, no. 90, pp. 90-102, 1962.
- [44] H. A. Daynes, "The process of diffusion through a rubber membrane," *Proc. R. Soc. London*, vol. 97, Serie , no. 685, pp. 286-307, 1920.
- [45] R. M. BARRER and E. K. RIDEAL, "Permeation, diffusion and solution of gases in organic polymers," *Trans. Faraday Soc.*, vol. 35, pp. 628-643, 1939.
- [46] N. Boes and H. Züchner, "Electrochemical methods for studying diffusion, permeation and solubility of hydrogen in metals," *J. less common Met.*, vol. 49, pp. 223-240, 1976.
- [47] E. Riecke, B. Johnen, and J. Grabke, "Einflüsse von Legierungselementen auf die Korrosion und Wasserstoffaufnahme von Eisen in Schwefelsäure-Teil I: Permeation,

- Diffusion und Löslichkeit von Wasserstoff in binären Eisenlegierungen," *Werkstoffe und Korrosion*, vol. 36, pp. 435-441, 1985.
- [48] A. J. Kurnick and H. H. Johnson, "Hydrogen transport through annealed and deformed Armco Iron," *Met. Trans.*, vol. 5, pp. 1199-1206, 1974.
 - [49] D. F. Araújo, E. O. Vilar, and J. Palma Carrasco, "A critical review of mathematical models used to determine the density of hydrogen trapping sites in steels and alloys," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 39, no. 23, pp. 12194-12200, Aug. 2014.
 - [50] B. a Araújo, J. a Palma, E. O. Vilar, and A. a Silva, "Fragilización por Hidrógeno de los Aceros API 5L X60 y API 5L X80," *Inf. tecnológica*, vol. 22, no. 6, pp. 129-140, 2011.
 - [51] H. E. Kissinger, "Reaction kinetics in differential thermal analysis," *Anal. Chem.*, vol. 29, pp. 1702-1706, 1957.
 - [52] W. Y. Choo and J. Y. Lee, "Thermal analysis of trapped Hydrogen in pure iron," *Metall. Trans. A*, vol. 13, pp. 135-140, 1982.
 - [53] E. J. Song, D.-W. Suh, and H. K. D. H. Bhadeshia, "Theory for hydrogen desorption in ferritic steel," *Comput. Mater. Sci.*, vol. 79, pp. 36-44, Nov. 2013.
 - [54] W. Dietzel, M. Pfuff, and G. G. Juilfs, "Hydrogen permeation in plastically deformed steel membranes," *Physicochem. Mech. Mater.*, no. 1, pp. 1-5, 2006.
 - [55] H. Huang and W. J. D. Shaw, "Hydrogen Embrittlement Interactions in Cold-Worked Steel," *Corros. Sci.*, no. January, pp. 30-36, 1995.
 - [56] M. L. Hill and E. W. Johnson, "Hydrogen in cold worked iron-carbon alloys and the mechanism of Hydrogen embrittlement," *Trans. Metall. Soc. AIME*, vol. 215, pp. 717-725, 1959.
 - [57] A. Ramasubramaniam, M. Itakura, and E. Carter, "Interatomic potentials for hydrogen in α -iron based on density functional theory," *Phys. Rev. B*, vol. 79, no. 17, p. 174101 1-13, May 2009.
 - [58] A. Vehanen, P. Hautojärvi, J. Johansson, and J. Yli-Kauppila, "Vacancies and carbon impurities in α -iron: Electron irradiation," *Phys. Rev. B*, vol. 25, no. 2, pp. 762-780, 1982.

- [59] Y. Tateyama and T. Ohno, "Stability and clusterization of hydrogen-vacancy complexes in α -Fe: An ab initio study," *Phys. Rev. B*, vol. 67, no. 17, p. 174105 1-10, May 2003.
- [60] H. Bhadeshia and R. Honeycombe, *Steels: Microstructure and Properties*. Butterworth-Heinemann, 2011.
- [61] C. Hurtado Noreña, "Difusión y atrapamiento de hidrógeno en aceros martensítico-ferríticos con alto contenido de cromo," Universidad Nacional de General San Martín, 2012.
- [62] S. K. Desai, T. Neeraj, and P. A. Gordon, "Atomistic mechanism of hydrogen trapping in bcc Fe - Y solid solution: A first principles study," *Acta Mater.*, vol. 58, no. 16, pp. 5363-5369, 2010.
- [63] W. A. Counts, C. Wolverton, and R. Gibala, "First-principles energetics of hydrogen traps in α -Fe: Point defects," *Acta Mater.*, vol. 58, no. 14, pp. 4730-4741, Aug. 2010.
- [64] P. Sofronis and H. K. Birnbaum, "Mechanics of the hydrogen-dislocation impurity interactions-I. Increasing shear modulus," *J. Mech. Phys. Solids*, vol. 43, no. 1, pp. 49-90, 1995.
- [65] T. Tabata and H. K. Birnbaum, "Direct observations of the effect of hydrogen on the behavior of dislocations in iron," *Scr. Metall.*, vol. 17, pp. 947-950, 1983.
- [66] H. Matsui, H. Kimura, and S. Moriya, "The Effect of Hydrogen on the Mechanical Properties of High Purity Iron I . Softening and Hardening of High Purity Iron by Hydrogen Charging during Tensile Deformation," *Mater. Sci. Eng.*, vol. 40, pp. 207-216, 1979.
- [67] S. Moriya, H. Matsui, and H. Kimura, "The effect of hydrogen on the mechanical properties of high purity iron II. Effect of quenched-in hydrogen below room temperature," *Mater. Sci. Eng.*, vol. 40, no. 2, pp. 217-225, 1979.
- [68] H. Matsui, H. Kimura, and A. Kimura, "The effect of hydrogen on the mechanical properties of high purity iron III. The dependence of softening in specimen size and charging current density," *Mater. Sci. Eng.*, vol. 40, no. 2, pp. 227-234, 1979.

- [69] A. Brass, "Some Experimental studies of the hydrogen dislocation interactions in metals," in *International Conference on engineering materials environmental degradation of metals*, 1999, pp. 271-280.
- [70] A. J. Kurnick and H. H. Johnson, "Deep trapping states for Hydrogen in deformed iron," *Acta Metall.*, vol. 28, pp. 33-39, 1980.
- [71] J. C. M. Li, R. A. Oriani, and L. S. Darken, "The thermodynamics of stressed solids," *Zeitschrift für Phys. Cemic Neue Folge*, vol. 49, pp. 271-290, 1966.
- [72] J. O. Bockris and P. K. Subramanyan, "A thermodynamic analysis of Hydrogen in metals in the presence of an applied stress field," *Acta Metall.*, vol. 19, pp. 1205-1208, 1971.
- [73] W. Beck, J. O. Bockris, and L. Nanis, "Hydrogen Permeation in metals as a function of stress, temperature and dissolved hydrogen concentration," *Proc. Roy Soc*, vol. A290, no. 1421, pp. 220-235, 1966.
- [74] R. F. Blundy, R. Royce, P. Poole, and L. L. Shreir, "Effect of pressure and stress on permeation of hydrogen through steel," *Stress Corros. Crack. Hydrog. Embrittlement Iron Base Alloy.*, pp. 636-648, 1973.
- [75] M. Dadfarnia, B. P. Somerday, P. Sofronis, I. M. Robertson, and D. Stalheim, "Interaction of Hydrogen Transport and Material Elastoplasticity in Pipeline Steels," *J. Press. Vessel Technol.*, vol. 131, no. 4, p. 041404 1-13, 2009.
- [76] R. D. Kane and M. S. Cayard, "ROLES OF H₂S IN THE BEHAVIOR OF ENGINEERING ALLOYS: A REVIEW OF LITERATURE AND EXPERIENCE," *Corrosion*, no. 274. NACE, pp. 1-28, 1998.
- [77] N. E. Nanninga, Y. S. Levy, E. S. Drexler, R. T. Condon, a. E. Stevenson, and a. J. Slifka, "Comparison of hydrogen embrittlement in three pipeline steels in high pressure gaseous hydrogen environments," *Corros. Sci.*, vol. 59, pp. 1-9, Jun. 2012.
- [78] J. Sojka, M. Jerome, M. Sozanska, P. Vanova, L. Rytirova, and P. Jonsta, "Role of microstructure and testing conditions in sulphide stress cracking of X52 and X60 API steels," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 480, no. 1-2, pp. 237-243, May 2008.
- [79] G. Echaniz, C. Morales, and T. Pérez, "The effect of microstructure on the KISSC low alloy carbon steels," *Corrosion*, no. 120. NACE, pp. 1-12, 1998.

- [80] H. H. Johnson and R. W. Lin, "Hydrogen and deuterium trapping in iron," in *Hydrogen Effects in Metals*, I. M. Bernstein and A. W. Thompson, Eds. New York: Metallurgical Society AIME, 1981, pp. 3-25.
- [81] V. Ramunni, T. Coelho, and P. De Miranda, "Interaction of hydrogen with the microstructure of low-carbon steel," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 435-436, pp. 504-514, Nov. 2006.
- [82] P. G. Thomas and E. J. Stern, "Efficient numerical modeling of hydrogen diffusion with trapping," *J. Mater. Sci.*, vol. 16, pp. 3122-3130, 1981.
- [83] "HSL Mathematical Software Library." [Online]. Available: www.hsl.rl.ac.uk. [Accessed: 23-Sep-2014].
- [84] M. J. D. Powell, "An efficient method for finding the minimum of a function of several variables without calculating derivatives," *Comput. J.*, vol. 7, no. 2, pp. 155-162, 1964.
- [85] G. K. Williamson and W. H. Hall, "X-Ray line broadening from field aluminium and Wolfram," *Acta Metall.*, vol. 1, pp. 22-31, 1953.
- [86] T. Ungár and A. Borbély, "The effect of dislocation contrast on x-ray line broadening: A new approach to line profile analysis," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 69, no. 21, pp. 3173-3175, 1996.
- [87] T. Ungár and G. Tichy, "The Effect of Dislocation Contrast on X-Ray Line Profiles in Untextured Polycrystals," *Phys. Status Solidi A*, vol. 171, pp. 425-434, 1999.
- [88] T. Ungár, S. Ott, P. G. Sanders, A. Borbély, and J. R. Weertman, "Dislocations , grain size and planar faults in nanostructured copper determined by high resolution X-ray diffraction and a new procedure of peak profile analysis," *Acta Mater.*, vol. 46, no. 10, pp. 3693-3699, 1998.
- [89] T. Ungár, J. Gubicza, P. Hanák, and I. Alexandrov, "Densities and character of dislocations and size-distribution of subgrains in deformed metals by X-ray diffraction profile analysis," *Mater. Sci. Eng. A*, pp. 274-278, 2001.
- [90] R. a. Renzetti, H. R. Z. Sandim, R. E. Bolmaro, P. a. Suzuki, and a. Möslang, "X-ray evaluation of dislocation density in ODS-Eurofer steel," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 534, pp. 142-146, Feb. 2012.

- [91] T. Ungár, I. Dragomir, Á. Révész, and A. Borbély, "The contrast factors of dislocations in cubic crystals: the dislocation model of strain anisotropy in practice," *J. Appl. Crystallography*, vol. 32, pp. 992-1002, 1999.
- [92] P. Bruzzoni, R. M. Carranza, and J. R. Collet Lacoste, "A pressure modulation method to study surface effects in hydrogen permeation through iron base alloys," *Electrochimica Acta*, vol. 44, pp. 4443-4452, 1999.
- [93] A. J. Kumnick and H. H. Johnson, "Steady State Hydrogen Transport Through Zone Refined Irons," *Metall. Trans. A*, vol. 6, pp. 1087-1091, 1975.
- [94] H. K. D. H. Bhadeshia and R. W. K. Honeycombe, *Steels Microstructure and Properties*, 3^o ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2006, pp. 95-126; 183-207.
- [95] A. Valencia Giraldo, *Tecnología del tratamiento térmico de los metales*, 2^o ed. Medellín: Editorial Universidad de Antioquia, 2009, pp. 77-80 y 232-250.
- [96] *ASM Handbook, Carbon and Alloy Steels: Metallographic Techniques and Microstructures*. 1985.
- [97] T. E.G. de Castillo, "Inclusiones no metálicas en aceros, su relación con las propiedades mecánicas," Buenos Aires, Argentina, 1977.
- [98] P. Villars and L. Clavert, *Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases*, 2^o ed. Ohio, USA: ASM International, The Materials Information Society, 1991.
- [99] "PowderCell for windows 2.4." [Online]. Available: <http://powdercell-for-windows.software.informer.com/2.4/>.
- [100] R. F. Miller, J. B. Hudson, and G. S. Ansell, "Permeation of Hydrogen through alpha iron," *Metall. Trans. A*, vol. 6A, pp. 117-121, 1975.
- [101] W. Dietzel, M. Pfuff, and G. G. Juilfs, "Hydrogen Permeation in plastically deformed steel membranes," *Physicochem. Mech. Mater.*, no. 1, pp. 1-5, 2006.
- [102] R. Kirchheim, "Interaction of hydrogen with external stress fields," *Acta Metall.*, vol. 34, no. 1, pp. 37-42, 1986.
- [103] R. Kirchheim and J. P. Hirth, "Hydrogen adsorption at cracks in Fe, Nb and Pd," *Scr. Met*, vol. 16, no. 4, pp. 475-478, 1982.

- [104] D. Pérez Escobar, K. Verbeken, L. Duprez, and M. Verhaege, "Evaluation of hydrogen trapping in high strength steels by thermal desorption spectroscopy," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 551, pp. 50-58, Aug. 2012.
- [105] M. Nagumo, K. Takai, and N. Okuda, "Nature of hydrogen trapping sites in steels induced by plastic deformation," *J. Alloys Compd.*, vol. 293-295, pp. 310-316, Dec. 1999.
- [106] H. M. Ha, J. Ai, and J. R. Scully, "Effects of Prior Cold Work on Hydrogen Trapping and Diffusion in API X-70 Line Pipe Steel During Electrochemical Charging," *Corrosion*, vol. 70, no. 2, pp. 166-184, 2014.
- [107] E. . Savitsky, *The influence of temperature on the Mechanical Properties of Metals and Alloys*. Publishing House of the Academy of Sciences, Moscú, 1961, p. 121.
- [108] "Aircraft Materials." [Online]. Available: <http://www.aircraftmaterials.com/data/alstst/E4340.html>. [Accessed: 19-Feb-2015].
- [109] J. O. Bockris, W. Beck, M. A. Genshaw, P. K. Subramanyan, and F. S. Williams, "THE EFFECT OF STRESS ON THE CHEMICAL POTENTIAL IN IRON AND STEEL," *Acta Metall.*, vol. 19, no. November, pp. 1209-1218, 1971.
- [110] J. P. Hirth, "Effects of hydrogen on the properties of iron and steel," *Metall. Trans.*, vol. 11 A, pp. 861-890, 1980.
- [111] P. Marcus and J. Oudar, "Gas-Iron Surface Equilibria," in *Hydrogen degradation of ferrous alloys*, R. A. Oriani, J. P. Hirth, and M. Smialowski, Eds. New Jersey: Noyal publications, 1985, p. 43.
- [112] J. Pešička, R. Kužel, a. Dronhofer, and G. Eggeler, "The evolution of dislocation density during heat treatment and creep of tempered martensite ferritic steels," *Acta Mater.*, vol. 51, no. 16, pp. 4847-4862, Sep. 2003.
- [113] F. Wei, T. Hara, and K. Tsuzaki, "NANO-PRECIPITATES DESIGN WITH HYDROGEN TRAPPING CHARACTER IN HIGH STRENGTH STEELS," in *Effects of Hydrogen on Materials, Proceedings of the 2008 International Hydrogen Conference, ASM Int.*, 2009, pp. 448-455.

Apéndice

Código del programa ajuste múltiples curvas - versión 1: *ajuelmc1*

```

REAL texp(1:10,1:4001),iHexp(1:10,1:4001),iHCalc(1:10,1:4001),TK(1:10)
REAL Espesor,DeltaGw,Nw,Phi0,EPhi,DeltaG1,N1,DeltaG2,N2,rred
REAL espacio(440)
INTEGER ncurvas,npuntos(1:10),tipo(1:10),capas,nparatot,nparaju,iaj,ipa
CHARACTER*12 curva(1:10),cmodelo(1:10)
logical aju(1:8)
COMMON/EqLoc/Espesor,DeltaGw,Nw,Phi0,EPhi,DeltaG1,N1,DeltaG2,N2,rred,capas,TK,&
      tExp,iHExp,iHCalc,ncurvas,tipo,npuntos,aju,nparatot,iHee
real x(1:8),e(1:8),escala
integer iprint,iconv,maxit
common /HARWELL/ espacio
REAL DeltaGw0,Nw0,Phi00,EPhi0,DeltaG10,N10,DeltaG20,N20
call leocurvas(ncurvas,npuntos,tipo,texp,iHexp,TK,curva,cmodelo)
call leoparametros(Espesor,DeltaGw,Nw,Phi0,EPhi,DeltaG1,N1,DeltaG2,N2,rred,capas,aju)
nparatot=8
DeltaGw0=DeltaGw;Nw0=Nw;Phi00=Phi0;EPhi0=EPhi
DeltaG10=DeltaG1;N10=N1;DeltaG20=DeltaG2;N20=N2

! selección de los parámetros para alimentar a VA04A
iaj=0
do ipa=1,nparatot
  if (aju(ipa)) then
    iaj=iaj+1
    if (ipa.eq.1) then
      x(iaj)=alog10(DeltaGw)
      e(iaj)=.0001
    endif
    if (ipa.eq.2) then
      x(iaj)=alog10(Nw)
      e(iaj)=.0001
    endif
    if (ipa.eq.3) then

```

```

x(iaj)=alog10(Phi0)
e(iaj)=.001
endif
if (ipa.eq.4)then
x(iaj)=alog10(EPhi)
e(iaj)=.001
endif
if (ipa.eq.5) then
x(iaj)=alog10(DeltaG1)
e(iaj)=.0001
endif
if (ipa.eq.6)then
x(iaj)=alog10(N1)
e(iaj)=.001
endif
if (ipa.eq.7) then
x(iaj)=alog10(DeltaG2)
e(iaj)=.0001
endif
if (ipa.eq.8)then
x(iaj)=alog10(N2)
e(iaj)=.001
endif
end if
end do
nparaju=iaj
PRINT*, 'nro de parámetros a ajustar: ',nparaju
if (nparaju.eq.0) then
GOTO 567
end if

! llamada a la rutina de ajuste
escala=300.
iprint=2
iconv=1
maxit=60
call va04a(x,e,nparaju,f,escala,iprint,iconv,maxit)
PRINT*, 'Ha concluido el ajuste...'

```

! recupero los valores de los parametros

```

    iaj=0
    do ipa=1,nparatot
      if (aju(ipa)) then
        iaj=iaj+1
        if (ipa.eq.1) DeltaGw=10**x(iaj)
        if (ipa.eq.2) Nw=10**x(iaj)
        if (ipa.eq.3) Phi0=10**x(iaj)
        if (ipa.eq.4) EPhi=10**x(iaj)
        if (ipa.eq.5) DeltaG1=10**x(iaj)
        if (ipa.eq.6) N1=10**x(iaj)
        if (ipa.eq.7) DeltaG2=10**x(iaj)
        if (ipa.eq.8) N2=10**x(iaj)
      end if
    END do

```

! termino el ajuste y engancho con la simulación

```

567 call calculocurvas()
call GraboCurvaCalc(ncurvas,npuntos,cmodelo,texp,iHCalc)
f= chi2(ncurvas,npuntos,iHexp,iHcalc,Phi0,EPhi,Espesor,TK)
call
GraboParametros(ncurvas,curva,Tipo,capas,TK,Espesor,Phi0,EPhi,DeltaGw,Nw,DeltaG1,N1,
&
DeltaG2,N2,Phi00,EPhi0,DeltaGw0,Nw0,DeltaG10,N10,DeltaG20,N20,f)
stop
end

```

!-----

```

!   Last change:  PB   4 Dec 2005   3:05 pm
      SUBROUTINE VA04A(X,E,N,F,ESCALE,IPRINT,ICON,MAXIT)
! 24/08/72 LAST LIBRARY UPDATE
      COMMON /HARWELL/W
      DIMENSION W(1),X(1),E(1)
      DDMAG=0.1*ESCALE

```

```

SCER=0.05/ESCALE
JJ=N*N+N
JJJ=JJ+N
K=N+1
NFCC=1
IND=1
INN=1
DO 1 I=1,N
DO 2 J=1,N
W(K)=0.
IF(I-J)4,3,4
3 W(K)=ABS(E(I))
W(I)=ESCALE
4 K=K+1
2 CONTINUE
1 CONTINUE
ITERC=1
ISGRAD=2
CALL CALCFX(N,X,F)
FKEEP=ABS(F)+ABS(F)
5 ITONE=1
FP=F
SUM=0.
IXP=JJ
DO 6 I=1,N
IXP=IXP+1
W(IXP)=X(I)
6 CONTINUE
IDIRN=N+1
ILINE=1
7 DMAX=W(ILINE)
DACC=DMAX*SCER
DMAG=AMIN1(DDMAG,0.1*DMAX)
DMAG=AMAX1(DMAG,20.*DACC)
DDMAX=10.*DMAG
GO TO (70,70,71),ITONE
70 DL=0.
D=DMAG

```

```

FPREV=F
IS=5
FA=F
DA=DL
8 DD=D-DL
DL=D
58 K=IDIRN
DO 9 I=1,N
X(I)=X(I)+DD*W(K)
K=K+1
9 CONTINUE
CALL CALCFX(N,X,F)

NFCC=NFCC+1
GO TO (10,11,12,13,14,96),IS
14 IF(F-FA)15,16,24
16 IF (ABS(D)-DMAX) 17,17,18
17 D=D+D
GO TO 8
18 PRINT 19
19 FORMAT(5X,44HVA04A MAXIMUM CHANGE DOES NOT ALTER FUNCTION)
GO TO 20
15 FB=F
DB=D
GO TO 21
24 FB=FA
DB=DA
FA=F
DA=D
21 GO TO (83,23),ISGRAD
23 D=DB+DB-DA
IS=1
GO TO 8
83 D=0.5*(DA+DB-(FA-FB)/(DA-DB))
IS=4
IF((DA-D)*(D-DB))25,8,8
25 IS=1
IF(ABS(D-DB)-DDMAX)8,8,26

```

26 $D = DB + \text{SIGN}(DDMAX, DB - DA)$

IS=1

$DDMAX = DDMAX + DDMAX$

$DDMAG = DDMAG + DDMAG$

$\text{IF}(DDMAX - DMAX) 8, 8, 27$

27 $DDMAX = DMAX$

GO TO 8

13 $\text{IF}(F - FA) 28, 23, 23$

28 $FC = FB$

$DC = DB$

29 $FB = F$

$DB = D$

GO TO 30

12 $\text{IF}(F - FB) 28, 28, 31$

31 $FA = F$

$DA = D$

GO TO 30

11 $\text{IF}(F - FB) 32, 10, 10$

32 $FA = FB$

$DA = DB$

GO TO 29

71 $DL = 1.$

$DDMAX = 5.$

$FA = FP$

$DA = -1.$

$FB = FHOLD$

$DB = 0.$

$D = 1.$

10 $FC = F$

$DC = D$

30 $A = (DB - DC) * (FA - FC)$

$B = (DC - DA) * (FB - FC)$

$\text{IF}((A + B) * (DA - DC)) 33, 33, 34$

33 $FA = FB$

$DA = DB$

$FB = FC$

$DB = DC$

GO TO 26

```

34 D=0.5*(A*(DB+DC)+B*(DA+DC))/(A+B)
    DI=DB
    FI=FB
    IF(FB-FC)44,44,43
43 DI=DC
    FI=FC
44 GO TO (86,86,85),ITONE
85 ITONE=2
    GO TO 45
86 IF (ABS(D-DI)-DACC) 41,41,93
93 IF (ABS(D-DI)-0.03*ABS(D)) 41,41,45
45 IF ((DA-DC)*(DC-D)) 47,46,46
46 FA=FB
    DA=DB
    FB=FC
    DB=DC
    GO TO 25
47 IS=2
    IF ((DB-D)*(D-DC)) 48,8,8
48 IS=3
    GO TO 8
41 F=FI
    D=DI-DL
    DD=SQRT((DC-DB)*(DC-DA)*(DA-DB)/(A+B))
    DO 49 I=1,N
    X(I)=X(I)+D*W(IDIRN)
    W(IDIRN)=DD*W(IDIRN)
    IDIRN=IDIRN+1
49 CONTINUE
    W(ILINE)=W(ILINE)/DD
    ILINE=ILINE+1
    IF(IPRINT-1)51,50,51
50 PRINT 52,ITERC,NFCC,F,(X(I),I=1,N)
52     FORMAT      (/1X,9HITERATION,I5,I15,16H     FUNCTION     VALUES,10X,3HF
=,E21.14/(5E24.14))
    GO TO(51,53),IPRINT
51 GO TO (55,38),ITONE
55 IF (FPREV-F-SUM) 94,95,95

```

```

95 SUM=FPREV-F
   JIL=ILINE
94 IF (IDIRN-JJ) 7,7,84
84 GO TO (92,72),IND
92 FHOLD=F
   IS=6
   IXP=JJ
   DO 59 I=1,N
   IXP=IXP+1
   W(IXP)=X(I)-W(IXP)
59 CONTINUE
   DD=1.
   GO TO 58
96 GO TO (112,87),IND
112 IF (FP-F) 37,37,91
91 D=2.*(FP+F-2.*FHOLD)/(FP-F)**2
   IF (D*(FP-FHOLD-SUM)**2-SUM) 87,37,37
87 J=JIL*N+1
   IF (J-JJ) 60,60,61
60 DO 62 I=J,JJ
   K=I-N
   W(K)=W(I)
62 CONTINUE
   DO 97 I=JIL,N
   W(I-1)=W(I)
97 CONTINUE
61 IDIRN=IDIRN-N
   ITONE=3
   K=IDIRN
   IXP=JJ
   AAA=0.
   DO 65 I=1,N
   IXP=IXP+1
   W(K)=W(IXP)
   IF (AAA-ABS(W(K)/E(I))) 66,67,67
66 AAA=ABS(W(K)/E(I))
67 K=K+1
65 CONTINUE

```

```

DDMAG=1.
W(N)=ESCALE/AAA
ILINE=N
GO TO 7
37 IXP=JJ
AAA=0.
F=FHOLD
DO 99 I=1,N
IXP=IXP+1
X(I)=X(I)-W(IXP)
IF (AAA*ABS(E(I))-ABS(W(IXP))) 98,99,99
98 AAA=ABS(W(IXP)/E(I))
99 CONTINUE
GO TO 72
38 AAA=AAA*(1.+DI)
GO TO (72,106),IND
72 IF (IPRINT-2) 53,50,50
53 GO TO (109,88),IND
109 IF (AAA-0.1) 89,89,76
89 GO TO (20,116),ICON
116 IND=2
GO TO (100,101),INN
100 INN=2
K=JJJ
DO 102 I=1,N
K=K+1
W(K)=X(I)
X(I)=X(I)+10.*E(I)
102 CONTINUE
FKEEP=F
CALL CALCFX (N,X,F)
NFCC=NFCC+1
DDMAG=0.
GO TO 108
76 IF (F-FP) 35,78,78
78 PRINT 80
80 FORMAT (5X,37HVA04A ACCURACY LIMITED BY ERRORS IN F)
GO TO 20

```

```

88 IND=1
35 DDMAG=0.4*SQRT(FP-F)
   ISGRAD=1
108 ITERC=ITERC+1
   IF (ITERC-MAXIT) 5,5,81
81 PRINT 82,MAXIT
82 FORMAT(15,30H ITERATIONS COMPLETED BY VA04A)
   IF (F-FKEEP) 20,20,110
110 F=FKEEP
   DO 111 I=1,N
   JJJ=JJJ+1
   X(I)=W(JJJ)
111 CONTINUE
   GO TO 20
101 JIL=1
   FP=FKEEP
   IF (F-FKEEP) 105,78,104
104 JIL=2
   FP=F
   F=FKEEP
105 IXP=JJ
   DO 113 I=1,N
   IXP=IXP+1
   K=IXP+N
   GO TO (114,115),JIL
114 W(IXP)=W(K)
   GO TO 113
115 W(IXP)=X(I)
   X(I)=W(K)
113 CONTINUE
   JIL=2
   GO TO 92
106 IF (AAA-0.1) 20,20,107
20 RETURN
107 INN=1
   GO TO 35
END

```

```

function chi2(ncurvas,npuntos,iHexp,iHcalc,Phi0,EPhi,Espesor,TK)
REAL chi2,Phi0,EPhi,desv(1:10),Espesor,ch,iHee
REAL Faraday,Rgas
parameter (Rgas=8.3144,Faraday=96484)
REAL:: iHexp(1:10,1:4000),iHcalc(1:10,1:4000),TK(1:10)
INTEGER::i,npuntos(1:10)
do ic=1,ncurvas
iHee=Phi0*EXP(-EPhi/(Rgas*TK(ic)))/Espesor*Faraday
ch=0.0
do i=1,npuntos(ic)
ch=ch+(iHcalc(ic,i)-iHexp(ic,i))**2
end do
desv(ic)=SQRT(ch/npuntos(ic))/iHee
end do
chi2=0.0
do ic=1,ncurvas
chi2=chi2+desv(ic)
END do
chi2=chi2/ncurvas
END

SUBROUTINE leocurvas(ncurvas,npuntos,tipo,texp,iHexp,TK,curva,cmodelo)
!Lee los nombres de las curvas y después lee las curvas
REAL texp(1:10,1:4001),iHexp(1:10,1:4001),TC,TK(1:10),tmax(1:10)
INTEGER npuntos(1:10),tipo(1:10)
!tipo de transitorio: 1= crecimiento; -1= decaimiento
INTEGER ic,ip,ncurvas
character*38 encabezamiento
CHARACTER*12 curva(1:10),cmodelo(1:10)
open (FILE='curvas.dat',UNIT=1)
read (1,101) encabezamiento
101 format (a38)
PRINT*,encabezamiento
do ic=1,10
READ(1,*,END=111) curva(ic),TC,tmax(ic)
TK(ic)=TC+273.15

```

```

!definimos el nombre del archivo de curva simulada
do i=1,LEN(curva(ic))
if (curva(ic)(i:i).eq.'.') THEN
GOTO 151
end if
end do
!PRINT*, curva,' no contiene ningún punto'
stop
151 cmodelo(ic)=curva(ic)(1:i) //'mdl'
!seguimos...
PRINT (121),ic,curva(ic),TC,TK(ic),tmax(ic),cmodelo(ic)
121 format (1x,i4,2x,a12,2x,f7.2,2x,f7.2,2x,f10.2,2x,a12)
end do
111 ncurvas=ic-1
CLOSE(1)
PRINT*, 'se leeran ',ncurvas,' curvas experimentales'
do ic=1,ncurvas
open (FILE=curva(ic),UNIT=1)
read (1,*)encabezamiento
PRINT*,curva(ic)
PRINT*,encabezamiento
do ip=1,4001
read (1,*)texp(ic,ip),ihexp(ic,ip)
if (texp(ic,ip).ge.tmax(ic)) then
GOTO 131
end if
end do
npuntos(ic)=ip-1
GOTO 133
131 npuntos(ic)=ip
133 CLOSE(1)
do ip=2,npuntos(ic)
if (texp(ic,ip).lt.texp(ic,ip-1))then
print*, 'arreglar curva',curva(ic), 'en punto', ip
stop
end if
end do
if (ihExp(ic,1).lt.iHExp(ic,npuntos(ic))) then

```

```

tipo(ic)=1
else
tipo(ic)=-1
end if
end do
END SUBROUTINE

```

```

subroutine
leoparametros(Espesor,DeltaGw,Nw,Phi0,EPhi,DeltaG1,N1,DeltaG2,N2,rred,capas,aju)
REAL Espesor,DeltaGw,Nw,Phi0,EPhi,DeltaG1,N1,DeltaG2,N2,rred
INTEGER capas
CHARACTER*10 nombre
LOGICAL aju(1:8)
open (FILE='paraelmc.dat',UNIT=1)
READ(1,*) nombre,Espesor
PRINT*,nombre
READ(1,*) nombre,DeltaGw,aju(1)
READ(1,*) nombre,Nw,aju(2)
READ(1,*) nombre,Phi0,aju(3)
READ(1,*) nombre,EPhi,aju(4)
READ(1,*) nombre,DeltaG1,aju(5)
READ(1,*) nombre,N1,aju(6)
READ(1,*) nombre,DeltaG2,aju(7)
READ(1,*) nombre,N2,aju(8)
CLOSE(1)

open (FILE='el_df.dat',UNIT=1)
read (1,*)nombre,rred
read (1,*)nombre,capas
CLOSE(1)

end subroutine

```

```

subroutine calcfx(nparaju,x,f)
COMMON/EqLoc/Espesor,DeltaGw,Nw,Phi0,EPhi,DeltaG1,N1,DeltaG2,N2,rred,capas,TK,&
tExp,iHExp,iHCalc,ncurvas,tipu,npuntos,aju,nparatot,iHee
real x(1),f,tExp(1:10,1:4001),iHexp(1:10,1:4001),iHcalc(1:10,1:4001)
real Espesor,DeltaGw,Nw,Phi0,EPhi,DeltaG1,N1,DeltaG2,N2,rred,TK(1:10)

```

```

logical aju(1:8)
integer ncurvas,npuntos(1:10),capas,nparatot,nparaju,tipo(1:10)
! recuperamos los parámetros
iaj=0
do ipa=1,nparatot
  if (aju(ipa)) then
    iaj=iaj+1
    if (ipa.eq.1) DeltaGw=10**x(iaj)
    if (ipa.eq.2) Nw=10**x(iaj)
    if (ipa.eq.3) Phi0=10**x(iaj)
    if (ipa.eq.4) EPhi=10**x(iaj)
    if (ipa.eq.5) DeltaG1=10**x(iaj)
    if (ipa.eq.6) N1=10**x(iaj)
    if (ipa.eq.7) DeltaG2=10**x(iaj)
    if (ipa.eq.8) N2=10**x(iaj)
  end if
END do

```

!cálculo de la ft teórica y la funcion chi2 de desviación con la experimental

```

call calculocurvas()
f= chi2(ncurvas,npuntos,iHexp,iHcalc,Phi0,EPhi,Espesor,TK)
!PRINT*,f=f,f
return
end subroutine

```

subroutine calculocurvas()

!En la rutina que sigue calculo las curvas de permeación crec. y decrec. simuladas

```

Integer ncurvas,capas,tipo(1:10),ic,npuntos(1:10),nparatot
REAL
DL,Kw,Nw,D,Phi,E1,E2,N1,N2,K1,K2,TK(1:10),texp(1:10,1:4001),iHexp(1:10,1:4001),&
  iHCalc(1:10,1:4001)
REAL EPhi,Phi0
LOGICAL aju(1:10)
REAL iHee
REAL Rgas,Faraday,DLO,EDL
PARAMETER (Rgas=8.3144,Faraday=96484,DLO=5.12E-04,EDL=4150)
COMMON/EqLoc/Espesor,DeltaGw,Nw,Phi0,EPhi,DeltaG1,N1,DeltaG2,N2,rred,capas,TK,&
  tExp,iHExp,iHCalc,ncurvas,tipo,npuntos,aju,nparatot,iHee

```

!Calculo las sucesivas curvas:

do ic=1,ncurvas

DL=DL0*EXP(-EDL/(Rgas*TK(ic)))

Kw=EXP(DeltaGw/(Rgas*TK(ic)))

D=DL/(1+Kw*Nw)

Phi=Phi0*EXP(-EPhi/(Rgas*TK(ic)))

E1=DeltaG1-Rgas*TK(ic)*LOG(1+Kw*Nw)

E2=DeltaG2-Rgas*TK(ic)*LOG(1+Kw*Nw)

K1=EXP(E1/(Rgas*TK(ic)))

K2=EXP(E2/(Rgas*TK(ic)))

iHee=Phi/espesor*Faraday

call curvaeloc(D,K1,K2,ic)

!PRINT*, 'ic=',ic, ' D=',D, ' iHee=',iHee, ' Kw=',Kw, ' DL=',DL

end do

end subroutine

!Esta rutina calcula una curva simulada de permeación creciente o decreciente

SUBROUTINE curvaeloc(D,K1,K2,ic)

REAL Espesor,DeltaGw,Nw,Phi0,EPhi,DeltaG1,N1,DeltaG2,N2,rred,TK(1:10)

REAL*8 dt,c(0:201),t1,t2

real tExp(1:10,1:4001),iHExp(1:10,1:4001),iHCalc(1:10,1:4001)

REAL D,iHee,K1,K2,c0

LOGICAL aju(1:10)

INTEGER ic,capas,ncurvas,tipo(1:10),pasos,npuntos(1:10),nparatot

REAL Faraday

PARAMETER (Faraday=96484)

COMMON/EqLoc/Espesor,DeltaGw,Nw,Phi0,EPhi,DeltaG1,N1,DeltaG2,N2,rred,capas,TK,&

tExp,iHExp,iHCalc,ncurvas,tipo,npuntos,aju,nparatot,iHee

!Establecemos el perfil de concentraciones en (lattice+weak traps)

c0=iHee*Espesor/(D*Faraday)

if (tipo(ic).eq.1) then

c(0)=c0

else

c(0)=0.0

end if

c(capas+1)=0.0

do i=1,capas

```

if (tipo(ic).eq.1) then
c(i)=0.0 !transitorio creciente
else
c(i)= c0*((capas-i+.5)/capas) !transitorio decreciente
end if
end do

!Comenzamos a calcular la curva simulada punto a punto
do ip=1,npuntos(ic)

!Fijamos el dt para que el sistema sea estable
if (ip.eq.1) then
t1=0
else
t1=tExp(ic,ip-1)
end if
t2=texp(ic,ip)
dt=rred*(Espesor/capas)**2/D
pasos=(t2-t1)/dt
pasos=pasos+1
dt=(t2-t1)/pasos
call
CalculoSegmentoCurva(pasos,t1,t2,dt,c,D,K1,K2,N1,N2,Espesor,rred,capas,iHCalc(ic,ip))
end do

END SUBROUTINE

SUBROUTINE
CalculoSegmentoCurva(pasos,t1,t2,dt,c,D,K1,K2,N1,N2,Espesor,rred,capas,iHCalc)
INTEGER pasos,capas
REAL*8 dt,c(0:201),dc(0:201),t1,t2
REAL D,K1,K2,rred,N1,N2,Espesor,iHCalc,Faraday
PARAMETER (Faraday=96484)
do j=1,pasos
!Primer paso:intercambio de hidrógeno por difusión
dc(1)=(2*c(0)+c(2)-3*c(1))*D*dt/(Espesor/capas)**2
do i=2,capas-1
dc(i)=(c(i-1)+c(i+1)-2*c(i))*D*dt/(Espesor/capas)**2

```

```

end do
dc(capas)=(2*c(capas+1)+c(capas-1)-3*c(capas))*D*dt/(Espesor/capas)**2

!Segundo paso:Redistribución del hidrógeno entre trampas y "red"(=red+debiles)
do i=1,capas
!Calculo fracción ocupada inicial
call redistrib(c(i),dc(i),K1,K2,N1,N2)
end do
end do
iHCalc=2*capas*D*(c(capas)-c(capas+1))/Espesor*Faraday

END SUBROUTINE

subroutine redistrib(c,dc,K1,K2,N1,N2)
REAL*8 c,dc,ctot,cnew
REAL K1,K2,N1,N2,f
ctot=c*(1+K1*N1/(1+K1*c)+K2*N2/(1+K2*c))+dc
if (ctot.eq.0.0) then
GOTO 179
end if
yerro=1
do WHILE (yerro.ge.1e-8)
f=c*(1+K1*N1/(1+K1*c)+K2*N2/(1+K2*c))-ctot
dfdc=1+N1*K1/(1+K1*c)**2+K2*N2/(1+K2*c)**2
cnew=c-f/dfdc
yerro=abs((cnew-c)/cnew)
c=cnew
end do
179 continue
end subroutine

subroutine
GraboParametros(ncurvas,curva,Tipo,capas,TK,Espesor,Phi0,EPhi,DeltaGw,Nw,DeltaG1,N1,
&
DeltaG2,N2,Phi00,EPhi0,DeltaGw0,Nw0,DeltaG10,N10,DeltaG20,N20,f)
! grabamos los parámetros ajustados:
REAL TK(1:10),Espesor,Phi0,EPhi,DeltaGw,Nw,DeltaG1,N1,DeltaG2,N2

```

```

real Phi00,EPhi0,DeltaGw0,Nw0,DeltaG10,N10,DeltaG20,N20,f
INTEGER ncurvas,Tipo(1:10),ic,capas
CHARACTER*12 curva(1:10)
  open (unit=1, file='SaPaELMC.dat')
  write (1,1001) 'Resultados del ajuste por eq. local a las curvas:'
1001 format (1x,A50,A12,A10,f8.3,A2)
do ic=1,ncurvas
  if (tipo(ic).lt.0) then
    write (1,1097)curva(ic),TK(ic)-273.15, '°C decaimiento'
  else
    write (1,1097)curva(ic),TK(ic)-273.15, '°C crecimiento'
  end if
end do
1097 format (1x,A12,1x,F7.3,A14)
  write (1,1002) 'Número de capas: ',capas
1002 format (1x,a17,2x,i4)
  write (1,1004) 'parámetro','inicial','ajustado'
  write (1,1003) 'Espesor',Espesor,Espesor
  write (1,1003) 'Phi0',Phi00,Phi0
  write (1,1003) 'EPhi',EPhi0,EPhi
  write (1,1003) 'DeltaGw',DeltaGw0,DeltaGw
  write (1,1003) 'Nw',Nw0,Nw
  write (1,1003) 'DeltaG1',DeltaG10,DeltaG1
  write (1,1003) 'N1',N10,N1
  write (1,1003) 'DeltaG2',DeltaG20,DeltaG2
  write (1,1003) 'N2',N20,N2
  write (1,1005) 'Desviación del ajuste',f*100,'%
1004 format (1x,2x,a9,2x,a10,2x,a10)
1003 format (1x,2x,a9,2x,1pe10.4,2x,1pe10.4)
1005 format (1x,2x,a21,2x,f8.4,a1)
  close(1)
! sacamos por pantalla los par metros ajustados:
  open (unit=1, file='con')
  write (1,1001) 'Resultados del ajuste por eq. local a las curvas:'
do ic=1,ncurvas
  if (tipo(ic).lt.0) then
    write (1,1097)curva(ic),TK(ic)-273.15, '°C decaimiento'
  else

```

```

        write (1,1097)curva(ic),TK(ic)-273.15, '°C crecimiento'
    end if
end do
    write (1,1002) 'Número de capas: ',capas
    write (1,1004) 'parámetro','inicial','ajustado'
    write (1,1003) 'Espesor',Espesor,Espesor
    write (1,1003) 'Phi0',Phi00,Phi0
    write (1,1003) 'EPhi',EPhi0,EPhi
    write (1,1003) 'DeltaGw',DeltaGw0,DeltaGw
    write (1,1003) 'Nw',Nw0,Nw
    write (1,1003) 'DeltaG1',DeltaG10,DeltaG1
    write (1,1003) 'N1',N10,N1
    write (1,1003) 'DeltaG2',DeltaG20,DeltaG2
    write (1,1003) 'N2',N20,N2
    write (1,1005) 'Desviación del ajuste',f*100,'%
    close(1)
END subroutine

```

```

subroutine GraboCurvaCalc(ncurvas,npuntos,cmodelo,texp,iHCalc)
INTEGER ncurvas,npuntos(1:10)
REAL texp(1:10,1:4001),iHCalc(1:10,1:4001)
CHARACTER*12 cmodelo(1:10)
do ic=1,ncurvas
    open (FILE=cmodelo(ic),UNIT=1)
    do ip=1,npuntos(ic)
        write (1,*) texp(ic,ip),iHCalc(ic,ip)
    end do
    close (1)
end do
end subroutine

```

Código para el cálculo de espectros TDS bajo la asunción de equilibrio local

Comentarios

El programa simula experimentos de espectroscopía de desorción térmica, bajo la asunción de que se cumple el equilibrio local en el proceso de difusión del H. Se empleó el cálculo del coeficiente de la red libre de defectos, por lo tanto las trampas débiles que son las que

afectan este coeficiente están explícitas y se codifican como: E1, N1. Se consideró que hay un tipo de trampas fuertes codificadas como: E2, N2.

La muestra se llena con hidrógeno a concentración uniforme. Se espera un tiempo, en el cual se somete la muestra ya cargada a una temperatura inicial hasta comenzar a hacer el vacío. Luego de este tiempo de espera se calienta la muestra a una velocidad constante hasta llegar a la temperatura máxima o final. El hidrógeno abandona la muestra por difusión. Si hay trampas, el hidrógeno se libera de las trampas y luego difunde.

El resultado del experimento es una curva de flujo de hidrógeno (iH) en función de la temperatura.

Se consideró una geometría de placa plana infinita.

Por simetría, se analizó solo la mitad de la muestra pero para obtener los resultados finales del contenido de hidrógeno en toda la placa se multiplica por 2 el contenido de hidrógeno remanente y de salida en cada etapa de la desorción:
 $qHrem*2, qHsal*2, qHrem*2+qHsal*2$

El archivo con los parámetros de ajuste se llama TDS.dat y contiene los parámetros para el cálculo: temperatura inicial y final, velocidad de calentamiento, tiempo de espera, concentración inicial de H, espesor, factor pre-exponencial $D_0 = 5,12 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$, energía para la difusión $E_D = 4150 \text{ J/mol}$, energías y densidades de trampas débiles y fuertes.

Código

```

INTEGER*4 nEspera,nScan
COMMON r,M
REAL,PARAMETER::Rgas=8.3144, Faraday=96484
REAL*8 TCi,TCf,dTKdt,tEspera,COL,L,DifL0,EDifL,E1,E2,N1,N2
REAL*8 TK,TKi,TKf,DifL,dt,K1,K2,r,iH,tsalida,tScan,dTK,ctot,clat
REAL*8 qHrem,qHsal
REAL*8 c(0:101),dc(1:101),th1(1:101),th2(1:101)
character*10 texto1,texto2
OPEN(3,FILE='TDS.dat')
PRINT*, 'TDS...modelo equilibrio local con Nw y KW explícitos'
read(3,*) texto1,M,texto2
print 1008, texto1,M,texto2
read(3,*) texto1,TCi,texto2
print 1010, texto1,TCi,texto2
read(3,*) texto1,TCf,texto2
print 1010, texto1,TCf,texto2
read(3,*) texto1,dTKdt,texto2
print 1010, texto1,dTKdt,texto2

```

```

read(3,*) texto1,tEspera,texto2
print 1010, texto1,tEspera,texto2
read(3,*) texto1,c0L,texto2
print 1010, texto1,c0L,texto2
read(3,*) texto1,L,texto2
print 1010, texto1,L,texto2
read(3,*) texto1,DifL0,texto2
print 1010, texto1,DifL0,texto2
read(3,*) texto1,EDifL,texto2
print 1010, texto1,EDifL,texto2
read(3,*) texto1,E1,texto2
print 1010, texto1,E1,texto2
read(3,*) texto1,E2,texto2
print 1010, texto1,E2,texto2
read(3,*) texto1,N1,texto2
print 1010, texto1,N1,texto2
read(3,*) texto1,N2,texto2
print 1010, texto1,N2,texto2
close (3)
1008 format (1x,a10,1x,l10,1x,a10)
1010 format (1x,a10,1x,1PE10.4,1x,a10)
dTKdt=dTKdt/3600.    !lo paso a grados K/segundo
tEspera=tEspera*60 !lo paso a segundos
TKi=TCi+273.15
TKf=TCf+273.15
r=.2D0
tsalida=10.
qHsal=0
!Desorción de hidrógeno durante el tiempo de espera:
TK=TKi
DifL=DifL0*DEXP(-EDifL/(TK*Rgas))
K1=EXP(E1/(Rgas*TK))
K2=EXP(E2/(Rgas*TK))
dt=L**2/DifL*r/(2*M)**2
nEspera=tEspera/dt+1
dt=tEspera/nEspera
nsalida=tsalida/dt+1
dt=tsalida/nsalida

```

```

r=(2*M/L)**2*dt*DifL
PRINT 1009, 'tiempo', 'temperatura', 'iH', 'qH rem',
$qH sal', 'qH tot'
PRINT 1009, 'segundos', '°C', 'A/cm2', 'AS/cm2',
$'AS/cm2', 'AS/cm2'
1009 format (1x,a8,2x,a11,4(2x,a12))
do i=1,M
c(i)=c0L
end do
c(M+1)=0.0
do j=1,nEspera
call diffin(c,dc)
do i=1,M
iH=Faraday*DifL*(c(M)-c(M+1))*4*M/L
th1(i)=K1*c(i)/(1+K1*c(i))
th2(i)=K2*c(i)/(1+K2*c(i))
ctot=dc(i)+c(i)+N1*th1(i)+N2*th2(i)
c(i)=clat(ctot,c(i),K1,N1,K2,N2)
end do

qHrem=0
do i=1,M
qHrem=L/(2*M)*(c(i)*(1+K1*N1/(1+c(i)*K1)+K2*N2/(1+c(i)*K2)))*
$Faraday+qHrem
end do
qHsal=qHsal+iH*dt
if (MOD(j,nsalida).eq.0) THEN
PRINT 1011,dt*j,TK-273.15,iH,qHrem*2,qHsal*2,qHrem*2+qHsal*2
1011 format (1x,f8.2,2x,f11.2,4(2x,1Pe12.4E3))
end if
end do
!Desorción de hidrógeno durante la rampa de temperatura:
tScan=(TKf-Tki)/dTkdT
r=.2D0
K1=EXP(E1/(Rgas*TKf))
K2=EXP(E2/(Rgas*TKf))
DifL=DifL0*DEXP(-EDifL/(Rgas*TKf))
dt=L**2/DifL*r/(2*M)**2

```

```

dTK=dt*dTKdt
if(dTK.gt.0.1) dt=0.1/dTKdt
nScan=tScan/dt+1
dt=tScan/nScan
nsalida=tsalida/dt+1
dt=tsalida/nsalida
K1=EXP(E1/(Rgas*TKi))
K2=EXP(E2/(Rgas*TKi))
DifL=DifL0*DEXP(-EDifL/(Rgas*TKi))
do j=1,nScan
  iH=Faraday*DifL*(c(M)-c(M+1))*4*M/L
  do i=1,M
    th1(i)=K1*c(i)/(1+K1*c(i))
    th2(i)=K2*c(i)/(1+K2*c(i))
  end do
  TK=TKi+dTKdt*(j-.5)*dt
  K1=EXP(E1/(Rgas*TK))
  K2=EXP(E2/(Rgas*TK))
  DifL=DifL0*DEXP(-EDifL/(Rgas*TK))
  r=(2*M/L)**2*dt*DifL
  call diffin(c,dc)
  do i=1,M
    ctot=dc(i)+c(i)+N1*th1(i)+N2*th2(i)
    c(i)=clat(ctot,c(i),K1,N1,K2,N2)
  end do

  qHrem=0
  do i=1,M
    qHrem=L/(2*M)*(c(i)*(1+K1*N1/(1+c(i)*K1)+K2*N2/(1+c(i)*K2)))*
$Faraday+qHrem
  end do
  qHsal=qHsal+iH*dt
  if (MOD(j,nsalida).eq.0) THEN
    PRINT 1011,dt*j+tEspera,TK-273.15+.5*dt*dTKdt,iH,qHrem*2,qHsal*2,
$qHrem*2+qHsal*2
  end if
end do
stop

```

end

subroutine diffin(c,dc)

REAL*8 c(0:101),dc(1:100),r

INTEGER M

COMMON r,M

dc(1)=r*(c(2)-c(1))

do i=2,M-1

dc(i)=r*(c(i-1)-2*c(i)+c(i+1))

end do

dc(M)=r*(c(M-1)-3*c(m)+2*c(m+1))

end subroutine

function clat(ctot,clold,K1,N1,K2,N2)

! calcula la distribución de hidrógeno entre la red bcc del hierro y dos tipos de trampas

! clat: concentración de H en red después de difusión y después de redistribución

! ctot: concentración de H en trampas más red después de difusión y antes de redistribución

! clold: concentración de H en red antes de difusión y antes de redistribución.

REAL*8 clat,ctot,clold,K1,N1,K2,N2,f,dfdx,yerro

if (ctot.lt.1.d-300) then

clat=0

else

yerro=1

clat=clold

!para empezar a iterar newton raphson uso la conc. en red de la etapa anterior

iter=0

do 10 WHILE (yerro.ge.1e-8)

iter=iter+1

clold=clat

f=clat*(1+N1*K1/(1+K1*clat)+N2*K2/(1+k2*clat))-ctot

dfdx=1+N1*K1/(1+K1*clat)**2+N2*K2/(1+K2*clat)**2

clat=clat-f/dfdx

if (clat.lt.0) then

clat=clold*.1

end if

10 yerro=ABS (f/ctot)

end if
end function

