

V - Fractura en Ambientes Agresivos

METODOS NUMERICOS PARA EL ANALISIS DE LA FISURACION EN MEDIOS AGRESIVOS

M. A. ASTIZ

*E.T.S. Ingenieros Aeronáuticos
Universidad Politécnica de Madrid*

RESUMEN

En el presente trabajo se pasan en revista los distintos modelos de difusión de hidrógeno en metales desde los más elementales, que se basan en la ley de Fick, hasta los más elaborados, que incluyen el efecto de las trampas. En cada caso se presentan los métodos numéricos que permiten resolver problemas reales. Se da especial importancia a las técnicas de discretización y de integración temporal así como a los problemas de estabilidad.

1. INTRODUCCION

Es conocido desde hace tiempo el papel que juega el hidrógeno en los fenómenos de corrosión bajo tensión a través del mecanismo que se conoce como fragilización por hidrógeno (Kazinczy¹⁹⁵⁴; Troiano¹⁹⁶⁰). En efecto, muchas reacciones electroquímicas de corrosión tienen como resultado la producción de hidrógeno atómico y su posterior absorción por la matriz metálica. Por otra parte también es posible encontrar aplicaciones en las que el gas hidrógeno esté en contacto con la estructura metálica que lo contiene. Tal es el caso, por ejemplo, de muchos gases combustibles enriquecidos con hidrógeno y almacenados a presiones elevadas y durante períodos de tiempo muy largos y en algún caso a gran temperatura lo que favorece su penetración en el material. Las aplicaciones relacionadas con la producción de energía son las que han incrementado el interés por el estudio de la fragilización por hidrógeno a partir de la crisis energética de 1973.

La presencia de hidrógeno en un material metálico cambia algunas de sus propiedades mecánicas mientras que otras no se ven afectadas. A grandes rasgos, aquéllas que dependen de la deformabilidad del material tales como el módulo de elasticidad, el límite elástico, la dureza o incluso la curva tensión-deformación no cambian de forma significativa en presencia de hidrógeno. En cambio, las propiedades del material relacionadas con la fractura tales como la ductilidad, la tenacidad a la fractura, la resistencia a la fatiga o, más correctamente

en este caso, a la corrosión-fatiga son muy sensibles al contenido de hidrógeno en el material (Hirth¹⁹⁶⁰; Gutiérrez-Solana¹⁹⁶¹).

Las razones de este comportamiento parecen residir en el hecho de que el hidrógeno se acumula en las zonas del material donde se desarrollan estados triaxiales de tensiones así como en las dislocaciones, microfisuras y en general, en los puntos donde la malla cristalina esté distorsionada (Hirth¹⁹⁶⁰). La presión parcial de hidrógeno y su interacción con las dislocaciones parecen ser las vías a través de las cuales se produce la fragilización.

Dado que es el contenido, o la concentración, de hidrógeno el parámetro que caracteriza la mayor o menor virulencia de este fenómeno y que dicho contenido está determinado por la variable tiempo y por el estado tensional es lógico que dichas variables sean las que controlen los fenómenos de corrosión bajo tensión y de corrosión-fatiga. Por esta razón resulta especialmente interesante estudiar el transporte de hidrógeno desde el ambiente agresivo hasta los puntos más sensibles a la fragilización. Aunque dicho transporte incluye varias fases previas relacionadas con los procesos electroquímicos que se producen en la superficie del material, este trabajo se circunscribirá a la fase de difusión o de transporte por el interior del material metálico.

Por comparación con el trabajo analítico más usual en Mecánica de Fractura consistente en la determinación de parámetros tensionales como el factor de intensidad de tensiones, K , o la integral J , en este caso se trata más bien de conocer la propiedad equivalente del material y concretamente el parámetro K_{ISCC} . En primer lugar, y dado que los métodos presentados admiten una generalización sencilla, se presentarán los modelos de difusión de hidrógeno más elementales y los métodos numéricos correspondientes. En segundo lugar se presentarán los modelos más recientes, que tienen en cuenta la presencia de trampas de hidrógeno en el material, así como los procedimientos de análisis que se pueden aplicar en estos casos.

2. MODELOS ELEMENTALES

Los fenómenos de transporte en Física se describen usualmente mediante la ecuación de Fourier

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \nabla \cdot (D \nabla c) \quad (1)$$

donde c es en este caso la concentración de hidrógeno y D la difusividad. Sin embargo esta ecuación no es válida para describir el fenómeno de la difusión de hidrógeno a causa de la influencia que sobre el fenómeno ejercen las trampas, las tensiones y deformaciones, los obstáculos a la difusión, la variación de la solubilidad del hidrógeno a lo largo del material o el transporte de hidrógeno por las propias dislocaciones. Denominaremos en lo sucesivo modelos elementales a aquellos en los que la ecuación diferencial que los define es una modificación de la ecuación de Fourier.

2.1. Modelo de la Tensión Hidrostática

En este modelo, aplicable a materiales en los que las deformaciones son principalmente elásticas, se calcula el flujo de hidrógeno, \mathbf{q} , mediante una ley de Fick modificada (van Leeuwen¹⁹⁷⁴):

$$\mathbf{q} = -D(\nabla c - \frac{V^*}{RT} c \nabla s) \quad (2)$$

donde V^* es el volumen parcial molar de hidrógeno, R la constante universal de los gases, T la temperatura absoluta y s la tensión hidrostática. De acuerdo con esta ecuación, el hidrógeno se ve atraído hacia las zonas donde es menor la concentración de hidrógeno y donde es mayor la tensión hidrostática (y por lo tanto la deformación volumétrica). Aplicando la segunda ley de Fick se obtiene la ecuación diferencial del fenómeno de difusión:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D\left(\Delta c - \frac{V^*}{RT} \nabla c \cdot \nabla s - \frac{V^*}{RT} c \Delta s\right) \quad (3)$$

donde el último término se anula para materiales elásticos y en ausencia de fuerzas de volumen.

El planteamiento matemático del problema se basa en exigir que la ecuación anterior se cumpla en el interior del material, Ω , en combinación con las siguientes condiciones de contorno,

$$c = \bar{c} \quad \text{en } \Gamma_c \quad (4)$$

$$\mathbf{q} \cdot \mathbf{n} = -D\left(\nabla c - \frac{V^*}{RT} c \nabla s\right) \cdot \mathbf{n} = \bar{q} \quad \text{en } \Gamma_q \quad (5)$$

donde el contorno Γ del material se ha dividido en dos superficies, Γ_c y Γ_q , a lo largo de las cuales se cumplen respectivamente condiciones de tipo Dirichlet y de tipo Neumann. En la ecuación (5) se entiende que \mathbf{n} es el versor normal exterior a Γ .

La aplicación del método de los residuos ponderados a este problema conduce a la siguiente ecuación:

$$\begin{aligned} \int_{\Omega} w_1 \left[\frac{\partial c}{\partial t} - D \left\{ \Delta c - \frac{V^*}{RT} \nabla c \cdot \nabla s - \frac{V^*}{RT} c \Delta s \right\} \right] d\Omega + \\ + \int_{\Gamma_q} w_2 \left[\bar{q} + D \left\{ \nabla c - \frac{V^*}{RT} c \nabla s \right\} \cdot \mathbf{n} \right] d\Gamma = 0 \end{aligned} \quad (6)$$

en donde w_1 y w_2 son las funciones peso y donde no se ha incluido la condición de contorno de tipo Dirichlet ya que se supone que esta condición se impondrá directamente al considerar únicamente distribuciones de concentraciones que cumplan la ecuación (4).

Aplicando el teorema de Green y tras algunas transformaciones se llega a una formulación débil del problema (Astiz¹⁹⁸⁴) que viene definida por la ecuación,

$$\int_{\Omega} w \frac{\partial c}{\partial t} d\Omega + \int_{\Omega} D \nabla w \cdot \nabla c d\Omega =$$

$$= \int_{\Omega} \frac{DV^*}{RT} c \nabla w \cdot \nabla s d\Omega - \int_{\Gamma_q} w \bar{q} d\Gamma \quad (7)$$

en la que se han unificado las funciones peso en una sola, w , que además se anula a lo largo de Γ_c por imponerse directamente las condiciones de tipo Dirichlet.

La ecuación (7) se puede resolver numéricamente si se discretiza el problema mediante el método de los elementos finitos; en este método se sustituye la función incógnita, c , por una aproximación que es una combinación lineal de c_j :

$$\bar{c} = N_j c_j \quad (8)$$

donde N_j son las funciones de forma.

Si además se utilizan las propias funciones de forma N_j como funciones peso (método de Galerkin) se sustituye la ecuación (7) por el sistema de ecuaciones,

$$\mathbf{M}\bar{c} + \mathbf{H}\mathbf{c} = \mathbf{K}\mathbf{c} + \mathbf{p} \quad (9)$$

donde \mathbf{c} es el vector de concentraciones nodales y las matrices \mathbf{M} , \mathbf{H} y \mathbf{K} y el vector \mathbf{p} vienen definidos por las expresiones,

$$M_{ij} = \int_{\Omega} N_i N_j d\Omega \quad (10)$$

$$H_{ij} = \int_{\Omega} D \nabla N_i \cdot \nabla N_j d\Omega \quad (11)$$

$$K_{ij} = \int_{\Omega} \frac{DV^*}{RT} \nabla N_i \cdot \nabla s N_j d\Omega \quad (12)$$

$$p_i = \int_{\Gamma_q} N_i \bar{q} d\Gamma \quad (13)$$

De las ecuaciones anteriores se deduce que para plantear el sistema (9) es necesario conocer el gradiente de la tensión hidrostática. Si el estado tensional es fijo y conocido ese dato se puede determinar fácilmente; en caso contrario será necesario llevar en paralelo un cálculo de tensiones por el método de los elementos finitos y con la misma malla de elementos. El gradiente de la tensión hidrostática se determina por el método de los mínimos cuadrados, y a partir de los datos de tensiones hidrostáticas en los puntos de Gauss, interpolando una función cuyo orden dependerá de las características del elemento (para elementos cuadráticos es razonable una interpolación lineal para las tensiones hidrostáticas lo que supone un gradiente constante).

Las matrices \mathbf{M} y \mathbf{H} son simétricas y constantes mientras que la matriz \mathbf{K} no es ni simétrica ni constante ya que la distribución de tensiones puede ser función del tiempo.

El cálculo de estas matrices se realiza por integración numérica siendo muy importante la correcta elección del número de puntos de integración por elemento en cada caso dada la gran diferencia existente entre los órdenes de los distintos integrandos. Sin embargo la solución de compromiso consistente en usar la misma malla de 2 x 2 puntos de integración en

elementos planos de 8 nodos para todas las matrices tiene la ventaja de evitar que aparezcan matrices singulares en el proceso de solución simplificando simultáneamente el cálculo.

El sistema de ecuaciones (9) sólo permite resolver el problema de la difusión de hidrógeno. Sin embargo simultáneamente se va deformando el material con la consiguiente variación del estado tensional. Este problema de Mecánica de Sólidos, que también se resuelve mediante el método de los elementos finitos, está acoplado al de difusión a través de las ecuaciones (12) y (13). Pero este acoplamiento sólo se produce en un sentido ya que se puede suponer que la concentración de hidrógeno no altera las propiedades mecánicas (ecuaciones constitutivas) del material.

En tal caso es posible, para cada intervalo de tiempo, resolver en primer lugar el problema de tensiones para poder calcular el segundo miembro de las ecuaciones (9) como si se tratase de un vector de cargas. No es por lo tanto necesario extrapolar o predecir los valores de las tensiones al final de cada escalón de carga como se hace en otros problemas acoplados (Felippa & Park¹⁹⁸⁰). Al contrario, antes de proceder a analizar cada intervalo del problema de difusión se conocen los valores de las tensiones en los dos extremos del intervalo por lo que es posible elegir la regla de integración temporal con el único condicionante de conseguir la máxima eficacia y estabilidad.

Las diferentes reglas de integración disponibles se pueden consultar en los múltiples tratados existentes sobre el método de los elementos finitos como por ejemplo en el de Zienkiewicz⁽¹⁹⁷⁷⁾. Las más sencillas son las llamadas de dos puntos porque se basan en expresar la función incógnita, en este caso la concentración, en el intervalo de tiempo (t_n, t_{n+1}) a partir únicamente de su valor en los extremos del intervalo mediante una expresión del tipo,

$$\mathbf{c}(t) = \mathbf{C}_n N_n + \mathbf{C}_{n+1} N_{n+1} \quad (14)$$

donde N_n y N_{n+1} son funciones de interpolación equivalentes a las funciones de forma del método de los elementos finitos. En este caso se trataría de funciones lineales definidas mediante,

$$\begin{aligned} N_n &= 1 - \xi \\ N_{n+1} &= \xi \end{aligned} \quad (15)$$

$$\xi = \frac{t - t_n}{t_{n+1} - t_n} = \frac{t - t_n}{\Delta t}$$

Aplicando el método de los residuos ponderados a la ecuación (9) y a lo largo del intervalo (t_n, t_{n+1}) se plantea la ecuación,

$$\int_0^1 w (\mathbf{M}\dot{\mathbf{c}} + \mathbf{H}\mathbf{c} - \mathbf{K}\mathbf{c} - \mathbf{p}) d\xi = 0 \quad (16)$$

en la que w representa una vez más a la función peso. La introducción en (16) de la expresión (14) y de otras similares para la matriz \mathbf{K} y para el vector \mathbf{p} permite llegar a la ecuación (Astiz¹⁹⁸⁴),

$$\left[\frac{\mathbf{M}}{\Delta t} + \mathbf{H} \right] \mathbf{c}_{n+1} = \frac{\mathbf{M}}{\Delta t} \mathbf{c}_n + \mathbf{p}_{n+1} + \mathbf{K}_{n+1} \mathbf{c}_{n+1} \quad (17)$$

Esta ecuación implícita permite determinar el vector de concentraciones de hidrógeno en el tiempo t_{n+1} a partir de datos de tensiones en el tiempo t_{n+1} . Este esquema de tipo de diferencia hacia atrás tiene además las ventajas de ser incondicionalmente estable y de no obligar a guardar los datos de tensiones en intervalos anteriores por lo que su implementación en ordenador es más sencilla.

La mecánica de resolución numérica del modelo de la tensión hidrostática se ha expuesto con cierto detalle ya que es trasladable a gran parte de los modelos que se describen a continuación.

2.2. Modelo de la Deformación Plástica

Este modelo, propuesto por Ochiai, Yoshinaga y Kikuta¹⁹⁷⁵ se basa en la evidencia de que los átomos de hidrógeno también se acumulan en las dislocaciones ya que a lo largo de ellas pueden encontrar zonas con importantes deformaciones volumétricas. Cuando un sólido está sometido a importantes deformaciones plásticas como por ejemplo en el fondo de una fisura, la cantidad de hidrógeno acumulada en las dislocaciones puede sobrepasar con diferencia a la cantidad acumulada en otras zonas haciendo de este proceso el dominante en el fenómeno de fragilización por hidrógeno.

En este caso ya no tendría sentido hablar de la concentración como de la cantidad de hidrógeno por unidad de volumen sino más bien como de la cantidad de hidrógeno por unidad de longitud de dislocación. Designando a la densidad de dislocaciones Λ (longitud de dislocaciones por unidad de volumen), se define por tanto una concentración efectiva, c^* , como,

$$c^* = c/\Lambda \quad (18)$$

Esta nueva concentración indicaría en cada punto la cantidad de hidrógeno disponible para ser transportado por difusión. Aplicando las leyes de Fick de la difusión a c^* se obtiene el flujo de hidrógeno como,

$$\mathbf{q} = -\gamma D \nabla c^* \quad (19)$$

en donde γ no es más que una constante de proporcionalidad que depende del material. Esta ecuación, comparable a la (2), permite intuir que la solución estacionaria será aquella en la que se uniformice el valor de c^* ; por lo tanto el hidrógeno tenderá a desplazarse hacia las zonas de mayor densidad de dislocaciones, es decir a aquellas en las que se produzcan las mayores deformaciones plásticas.

La aplicación de la segunda ley de Fick permite deducir la ecuación diferencial del fenómeno que será,

$$\frac{\partial c^*}{\partial t} = \frac{\gamma D}{\Lambda} \Delta c^* \quad (20)$$

en la cual γ y D son constantes pero la densidad de dislocaciones debe ser función de las coordenadas y posiblemente del tiempo. Una aproximación simplista puede consistir en postular que la densidad de dislocaciones es función lineal de la deformación plástica equivalente,

$$\Lambda = \alpha \bar{\epsilon}_p + \beta \quad (21)$$

De esta manera el problema de difusión queda acoplado al problema de Mecánica de Sólidos.

La ecuación (20) es la de difusión clásica salvo que con una difusividad aparente variable a lo largo del espacio y posiblemente a lo largo del tiempo si se consideran variables las deformaciones en el material.

Una forma elegante de resolver este problema consiste en utilizar un método variacional definiendo el siguiente funcional,

$$\chi = \int_{\Omega} \left[\frac{\gamma D}{2} \nabla c^* \cdot \nabla c^* + \Lambda \frac{\partial c^*}{\partial t} c^* - q_a c^* \right] d\Omega \quad (22)$$

donde q_a es la carga de hidrógeno por unidad de volumen.

Al considerar variaciones en c^* , δc^* , la condición $\delta \chi = 0$ (funcional estacionario) implica que se cumpla en el volumen Ω del material la ecuación diferencial (20). Para comprobarlo es suficiente aplicar el teorema de Green en forma semejante a como se hizo en el caso del modelo anterior (ecuación (7)). Otra consecuencia que se deduce de la condición $\delta \chi = 0$ es la ecuación,

$$\int_{\Omega} q_a d\Omega = \int_{\Gamma} \gamma D \nabla c^* \cdot \mathbf{n} d\Gamma = - \int_{\Gamma} \mathbf{q} \cdot \mathbf{n} d\Gamma \quad (23)$$

Esta ecuación obliga a que el contenido total de hidrógeno en el material permanezca constante lo cual equivale, en ausencia de fuentes internas, a imponer una condición de flujo nulo a lo largo del contorno. El método así planteado sólo permitiría estudiar procesos de redistribución de hidrógeno pero no de carga de hidrógeno a través de la superficie. Esta dificultad se puede obviar añadiendo al funcional χ la integral de superficie que figura en el tercer miembro de la ecuación (23) con lo que se anularía la condición de balance global nulo; seguidamente las condiciones de contorno de tipo de Dirichlet (las más frecuentes en la práctica) se imponen directamente sobre la función incógnita c^* al no considerar en el proceso de solución más que aquellas funciones que cumplan,

$$c^* = \bar{c}^* \quad \text{en} \quad \Gamma_c \quad (24)$$

La solución de la ecuación (20) mediante el método de los elementos finitos se lleva a cabo expresando la concentración efectiva, c^* , mediante un vector de valores nodales tal como se hizo en la ecuación (8) para la concentración volumétrica. Al sustituir en (22) e imponer la condición de funcional estacionario se obtiene el sistema de ecuaciones:

$$\mathbf{M}\dot{c}^* + \mathbf{H}c^* = \mathbf{p} \quad (25)$$

donde las matrices \mathbf{M} y \mathbf{H} y el vector \mathbf{p} están definidos mediante las expresiones,

$$M_{ij} = \int_{\Omega} \Lambda N_j N_j d\Omega \quad (26)$$

$$H_{ij} = \int_{\Omega} \nabla N_i \cdot \nabla N_j d\Omega \quad (27)$$

$$p_i = \int_{\Omega} q_a N_i d\Omega \quad (28)$$

Este sistema es muy semejante al obtenido para el modelo de la tensión hidrostática aunque más sencillo ya que no aparece el término equivalente a la matriz \mathbf{K} (ecuación (12)).

El esquema de integración temporal puede coincidir con el del modelo anterior por lo que no insistiremos sobre este punto.

3. MODELOS GENERALES

Los modelos anteriormente mencionados son muy restringidos en su ámbito de aplicación ya que se han deducido sobre la base de unas hipótesis de comportamiento muy concretas. Sin embargo la realidad física es muy compleja y se puede decir que ambos modelos sólo muestran una parte de esta realidad. Se hace por tanto necesario proponer otros modelos más generales que puedan llegar a englobar a los anteriores y que además sean capaces de describir con mayor precisión el fenómeno de la difusión de hidrógeno. Estos nuevos modelos se han empezado a proponer a partir del año 1980 y se pueden clasificar en tres grupos de acuerdo con Leblond y Dubois¹⁹⁶³: modelos basados sobre la hipótesis de una distribución no uniforme de la solubilidad del hidrógeno, modelos de difusión con trampas y modelos de transporte por dislocaciones.

Seguidamente pasaremos a describir estos modelos y los métodos numéricos correspondientes.

3.1. Modelo de la Solubilidad no Uniforme

En el fenómeno de la difusión y en el caso de que el material esté continuamente inmerso en el ambiente agresivo, la concentración de hidrógeno en cada punto crece de forma monótona hasta alcanzar un valor estacionario que se denomina solubilidad. La solubilidad depende de muchos parámetros: microestructura, temperatura, estado de tensiones y deformaciones, densidad de dislocaciones, etc. Por lo tanto, desde un punto de vista fenomenológico, puede resultar interesante plantear una ecuación diferencial cuya solución estacionaria sea precisamente la solubilidad. Dicha ecuación, semejante a la de Fourier, es

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \nabla \cdot [D S \nabla (c/S)] \quad (29)$$

en donde S es la solubilidad.

En el caso del modelo de la tensión hidrostática es fácil comprobar que la solución estacionaria viene dada por,

$$c = c_0 \exp(V^* s / RT) \quad (30)$$

donde c_0 es una concentración de referencia y que representa la concentración en el contorno (el medio agresivo) supuesto éste libre de tensiones. Por lo tanto se puede considerar a este valor como una solubilidad la cual introducida en (29) nos permite llegar a la ecuación diferencial del modelo de la tensión hidrostática (3). Este hecho demuestra que el modelo de la solubilidad no uniforme contiene el de la tensión hidrostática como caso particular.

En el caso del modelo de la deformación plástica la semejanza no es tan grande. En efecto dicho modelo predice una solución estacionaria que viene dada por la expresión,

$$S = \frac{c_0 \Lambda}{\gamma} \quad (31)$$

donde c_0 tiene el mismo significado que para la ecuación anterior. En ese caso la ecuación del modelo (20) se puede escribir en términos de la solubilidad en la forma,

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \nabla \cdot \left[D \frac{\gamma}{\Lambda} S \nabla (c/S) \right] \quad (32)$$

equivalente a la (29) si se considera que la difusividad aparente no es uniforme sino que es función de la densidad de dislocaciones ($D_{ap} = D\gamma/\Lambda$)

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \nabla \cdot [D_{ap} S \nabla (c/S)] \quad (33)$$

La solución numérica de la ecuación (33) o de la (29) en la que la difusividad puede ser no uniforme permitiría analizar mediante el mismo método todos los modelos presentados hasta ahora en este trabajo. Dicha solución se puede realizar por el mismo método seguido para el modelo de la tensión hidrostática, es decir por el de los residuos ponderados.

Considerando en principio condiciones de contorno de tipo Dirichlet y Neumann:

$$c = \bar{c} \quad \text{en } \Gamma_c \quad (34)$$

$$\mathbf{q} \cdot \mathbf{n} = -D S \nabla (c/S) \cdot \mathbf{n} = \bar{q} \quad \text{en } \Gamma_q \quad (35)$$

e incluyendo en la formulación solamente las segundas por estimar que las primeras se introducen directamente al no considerar más que aquellas aproximaciones que cumplan la ecuación (34), la ecuación de residuos ponderados del problema resulta,

$$\begin{aligned} & \int_{\Omega} w_1 \left\{ \frac{\partial c}{\partial t} - \nabla \cdot [D S \nabla (c/S)] \right\} d\Omega + \\ & + \int_{\Gamma_q} w_2 \left\{ \bar{q} - D S \nabla (c/S) \cdot \mathbf{n} \right\} d\Gamma = 0 \end{aligned} \quad (36)$$

donde w_1 y w_2 vuelven a ser las funciones peso. La formulación débil de la ecuación (36) se obtiene aplicando el teorema de Green a la primera integral. Tras igualar las funciones peso ($w_1 = -w_2 = w$) se llega a la ecuación,

$$\begin{aligned} & \int_{\Omega} \left[w \frac{\partial c}{\partial t} + D \nabla w \cdot \nabla c - \frac{Dc}{S} \nabla w \cdot \nabla S \right] d\Omega = \\ & = \int_{\Gamma_q} w \bar{q} d\Gamma + \int_{\Gamma_c} w D \left[\nabla c - \frac{c}{S} \nabla S \right] \cdot \mathbf{n} d\Gamma \end{aligned} \quad (37)$$

Cuando se aproxima la función incógnita, c , mediante el método de los elementos finitos (ecuación 8) y usando las propias funciones de forma como funciones peso se obtiene el sistema de ecuaciones,

$$\mathbf{M}\dot{\mathbf{c}} + \mathbf{H}\mathbf{c} = \mathbf{K}\mathbf{c} + \mathbf{p} \quad (38)$$

idéntico en la forma al obtenido para el modelo de la tensión hidrostática (ecuación 9). En dicho sistema las matrices \mathbf{M} y \mathbf{H} son las mismas que las definidas anteriormente (ecuaciones 10 y 11). La matriz \mathbf{K} y el vector \mathbf{p} serán

$$K_{ij} = \int_{\Omega} \frac{D}{S} N_i \nabla N_j \cdot \nabla S d\Omega \quad (39)$$

$$p_i = \int_{\Gamma_q} N_i q d\Gamma \quad (40)$$

en donde la integral de superficie extendida a lo largo de Γ_c ha desaparecido por anularse en esta parte del contorno las funciones peso.

De la exposición anterior se deduce que el método de análisis presentado para el modelo de la tensión hidrostática es absolutamente general e incluso es aplicable al modelo de la deformación plástica. Este método permite analizar cualquier condición de contorno (Dirichlet o Neumann) y la integración temporal se puede llevar a cabo mediante un esquema de recurrencia incondicionalmente estable como el presentado en la ecuación (17). Las únicas limitaciones son las inherentes a las hipótesis sobre las que se basa el planteamiento del modelo y concretamente la no consideración de la presencia de trampas.

3.2. Modelos de Difusión con Trampas

Existen evidencias experimentales de la existencia en el material de zonas de bajo potencial que se comportan como “trampas” para el hidrógeno y que ya fueron detectadas por Darken y Smith en 1949. Estas trampas suelen consistir en microfisuras, impurezas y dislocaciones y resulta muy difícil extraer el hidrógeno de dichas trampas cosa que sólo se consigue mediante un tratamiento a temperatura elevada. Estas trampas se manifiestan en la no linealidad del proceso de absorción de hidrógeno y en ocasiones por su irreversibilidad (ver por ejemplo en Gutiérrez-Solana y otros, ¹⁹⁶⁵).

Existen varios modelos de difusión que tienen en cuenta la presencia de trampas (McNabb & Foster,¹⁹⁶³; Leblond & Dubois,¹⁹⁸³; Astiz,¹⁹⁸⁶. Todos ellos tienen muchas características comunes. En ellos se supone que el hidrógeno se reparte entre distintos lugares (la malla cristalina y los distintos tipos de trampas) pudiendo definirse concentraciones para

cada lugar de tal forma que la suma de todas ellas sea la concentración real de hidrógeno (en el supuesto de que se calcule la concentración respecto a un volumen común):

$$c = c_1 + c_2 + c_3 + \dots \quad (41)$$

donde el subíndice 1 representa a la malla cristalina y los demás a los distintos tipos de trampas. La segunda hipótesis consiste en suponer que el hidrógeno sólo se difunde a través de los lugares de tipo 1 (la malla) mientras que el contenido de hidrógeno en las trampas sólo se puede alterar a través de intercambios locales (el modelo de Leblond y Dubois es el más general y no recurre a esta hipótesis). Por ello se podrá escribir una ecuación de difusión de tipo clásico

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \nabla \cdot [D \nabla c_1] \quad (42)$$

en la cual no se refieren las concentraciones a una solubilidad no uniforme ya que este efecto se tiene de alguna manera en cuenta en las trampas.

Finalmente existe un conjunto de ecuaciones que describe los intercambios locales de hidrógeno entre las trampas y la malla. Estas ecuaciones pueden ser no lineales como en el modelo de McNabb y Foster aunque es frecuente tomar, para $(n - 1)$ trampas, una aproximación lineal del tipo,

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = \sum_{j=2}^n a_{ij} c_j \quad (43)$$

en donde se supone que existe interacción entre todos los distintos lugares de localización de hidrógeno. En el modelo de Leblond y Dubois se añade al segundo miembro los términos correspondientes a la difusión que se puede producir en las trampas. En el modelo del autor de este trabajo se tiene en cuenta la existencia de niveles umbral y de saturación en el intercambio de hidrógeno entre las trampas y la malla.

La solución numérica de este problema pasa a cualquier caso por la consideración simultánea de las ecuaciones (42) y (43). Para ello, en primer lugar, es necesario definir en cada nodo de la malla de elementos finitos un conjunto de valores que serán las concentraciones c_i . Por lo tanto el vector de concentraciones nodales \mathbf{c} contendrá un mayor número de elementos. De cara a la presentación del método supondremos que está organizado por tipos de lugares,

$$\mathbf{c} = [c_1, c_2, c_3, \dots]^T \quad (44)$$

siendo \mathbf{c}_i el vector de concentraciones nodales correspondientes al lugar (malla o trampa) i . La versión discretizada de la ecuación (42) se obtiene como caso particular de los modelos estudiados anteriormente,

$$\mathbf{M} \sum_{j=1}^n \dot{\mathbf{c}}_j + \mathbf{H} \mathbf{c}_1 = \mathbf{p} \quad (45)$$

Dado que las ecuaciones (43) expresan relaciones algebraicas lineales entre las distintas concentraciones, su versión matricial se escribe directamente sin ninguna aproximación:

$$\dot{\mathbf{c}} = \mathbf{A} \mathbf{c} \quad (46)$$

en donde, al ordenar las concentraciones por nodos y no por tipos de lugares, \mathbf{A} se convierte en una matriz en banda ya que se supone que no existe relación directa entre las concentraciones de dos puntos diferentes como no sea a través de la ecuación de difusión (42 y 43).

Combinando las ecuaciones (45) y (46) se obtiene un sistema de ecuaciones lineal que, en el caso de dos tipos de trampas sería:

$$\begin{aligned} & \begin{bmatrix} \mathbf{M} & \mathbf{M} & \mathbf{M} \\ \mathbf{0} & \mathbf{I} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{I} \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} \dot{\mathbf{c}}_1 \\ \dot{\mathbf{c}}_2 \\ \dot{\mathbf{c}}_3 \end{Bmatrix} + \begin{bmatrix} \mathbf{H} & \mathbf{0} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{0} \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} \mathbf{c}_1 \\ \mathbf{c}_2 \\ \mathbf{c}_3 \end{Bmatrix} = \\ & = \begin{bmatrix} \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{0} \\ a_{21}\mathbf{I} & a_{22}\mathbf{I} & a_{23}\mathbf{I} \\ a_{31}\mathbf{I} & a_{32}\mathbf{I} & a_{33}\mathbf{I} \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} \mathbf{c}_1 \\ \mathbf{c}_2 \\ \mathbf{c}_3 \end{Bmatrix} + \begin{Bmatrix} \mathbf{p} \\ \mathbf{0} \\ \mathbf{0} \end{Bmatrix} \end{aligned} \quad (47)$$

Esta ecuación se puede hacer idéntica en su estructura a las obtenidas para los demás modelos (9) diagonalizando la primera matriz llegándose a la expresión,

$$\begin{aligned} & \begin{bmatrix} \mathbf{M} & \mathbf{0} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{I} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{I} \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} \dot{\mathbf{c}}_1 \\ \dot{\mathbf{c}}_2 \\ \dot{\mathbf{c}}_3 \end{Bmatrix} + \begin{bmatrix} \mathbf{H} & \mathbf{0} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{0} \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} \mathbf{c}_1 \\ \mathbf{c}_2 \\ \mathbf{c}_3 \end{Bmatrix} = \\ & = \begin{bmatrix} -\sum a_{i1}\mathbf{M} & -\sum a_{i2}\mathbf{M} & -\sum a_{i3}\mathbf{M} \\ a_{21}\mathbf{I} & a_{22}\mathbf{I} & a_{23}\mathbf{I} \\ a_{31}\mathbf{I} & a_{32}\mathbf{I} & a_{33}\mathbf{I} \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} \mathbf{c}_1 \\ \mathbf{c}_2 \\ \mathbf{c}_3 \end{Bmatrix} + \begin{Bmatrix} \mathbf{p} \\ \mathbf{0} \\ \mathbf{0} \end{Bmatrix} \end{aligned}$$

en donde las matrices del primer miembro son simétricas y constantes por lo que son aplicables los mismos métodos de solución e integración temporal que se han descrito previamente.

4. APLICACIONES

Hasta la fecha el trabajo de los investigadores ha estado centrado en la verificación de los modelos de difusión a través de los ensayos de permeabilidad siendo muy escasas las aplicaciones de dichos modelos a casos reales. El método aquí presentado se ha aplicado al modelo de la tensión hidrostática (Astiz,¹⁹⁸⁷).

Como ejemplo de aplicación práctica se presenta el caso de una probeta cilíndrica entallada (Figura 1) a la que se aplica un alargamiento uniforme de 0,1 mm en sus extremos. El material es elasto- plástico con una ley tensión-deformación bilineal. La malla elementos consta de 181 nodos y 50 elementos cuadráticos de 8 nodos. La concentración se supone uniforme e igual a c_0 en el instante inicial siendo todo el contorno impermeable al hidrógeno.

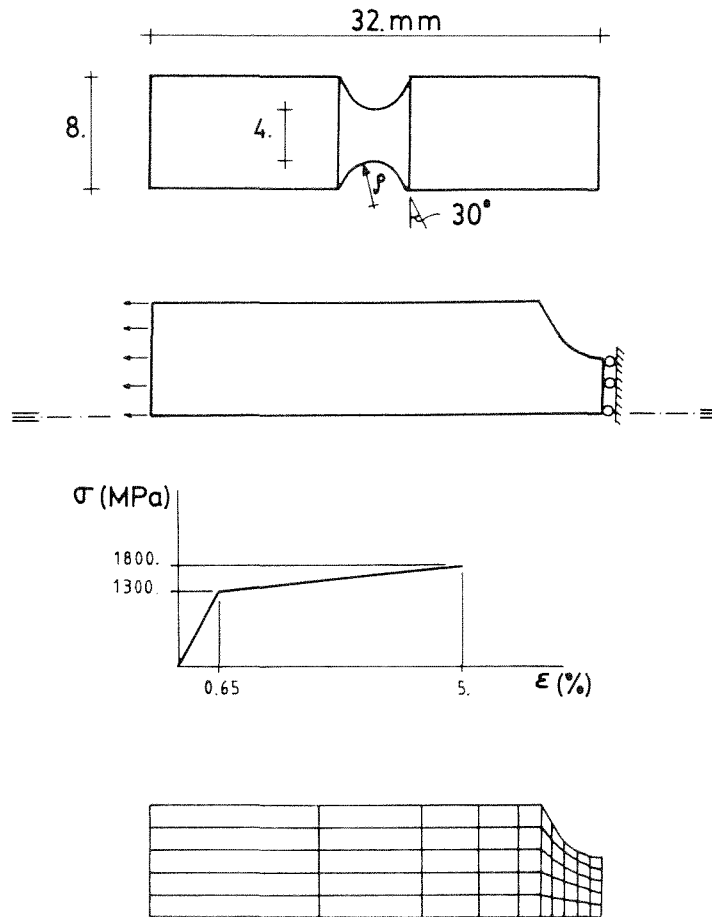


Figura 1. Características de la probeta entallada y del modelo

Los valores de las constantes $D = 5.10^{-11} m^2/s$ y $V^*/RT = 0,0008 m^2/MN$ son los correspondientes a aceros de alta resistencia (Piñero,¹⁹⁸¹).

El estado de tensiones hidrostáticas resultante presenta una zona interior de valores máximos que es la delimitada por las isolíneas de $800 MPa$ en la Figura 2. En consecuencia el hidrógeno se concentrará principalmente en esta zona como se aprecia en la Figura 3 en donde se han representado las isolíneas de concentración de hidrógeno a largo plazo (estado de tensiones estacionario).

En Toribio¹⁹⁸⁷ pueden encontrarse más aplicaciones de este método para el modelo de la tensión hidrostática.

5. CONCLUSIONES

La principal conclusión que se deriva de este trabajo estriba en que es posible abordar el análisis de la mayor parte de los modelos de difusión propuestos hasta la fecha mediante

el mismo método numérico basado en los métodos de los elementos finitos y de Galerkin.

La determinación, en una probeta de ensayo o en una estructura real, de la distribución de hidrógeno permitirá predecir el alcance de la fragilización sufrida por el material en un medio agresivo. Por lo tanto será posible predecir con mayor precisión el tiempo y/o el nivel de cargas para los cuales se produce la rotura en procesos de corrosión bajo tensión y de corrosión-fatiga.

Sin embargo es de destacar que los modelos son todavía imperfectos y que se están proponiendo modelos que tienen en cuenta por ejemplo el transporte de hidrógeno por las dislocaciones es decir a través de un mecanismo completamente diferente al de la difusión lo que en su caso invalidaría el método propuesto.

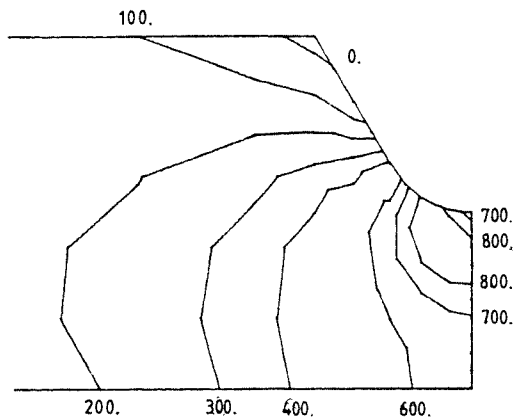


Figura 2. Isolíneas de tensión hidrostática (MPa)

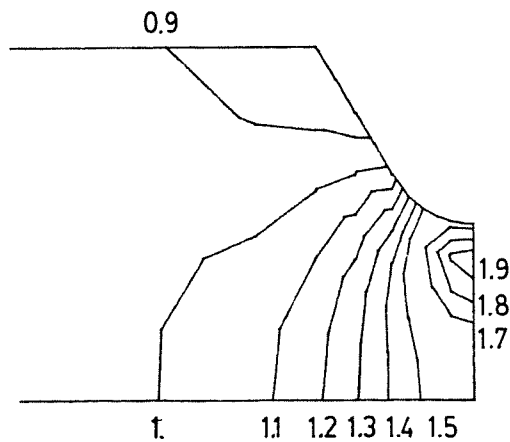


Figura 3. Isolíneas de concentración relativa de hidrógeno

REFERENCIAS

1. Astiz, M.A., *2nd. Int. Conf. Num. Meth. Non Linear Problems*, Barcelona, (1984).
2. Astiz, M.A., *2nd. Simp. Método Elementos Finitos*, Barcelona, (1986).
3. Astiz, M.A., *Num. Meth. Nonlinear Problems*, Pineridge Press, (1987).
4. Darken, L.S. & Smith, R.P., *Corrosion*, Vol. **5**, pp. 1, (1949).
5. Felippa, C.A. & Park, K.C., *Comp. Meth. Appl. Mech. Engng.*, Vol. **24**, pp. 61, (1980).
6. Gutiérrez-Solana, F., *Tesis Doctoral*, Universidad Politécnica de Madrid, (1981).
7. Gutiérrez-Solana, F., Bernstein, I.M. & Thompson, A.W., *VI Asamblea General del CENIM*, (1985).
8. Hirth, J.P., *Met. Trans.*, Vol. **11A**, pp. 861, (1980).
9. Kazinczy, F., *J. Iron and Steel Institute*, Vol. **177**, pp. 85, (1954).
10. Leblond, J.B. & Dubois, D., *Acta Metallurgica*, (1983).
11. McNabb, A. & Foster, P.K., *Trans. Metall. Soc. A.I.M.E.*, Vol. **227**, pp. 618, (1963).
12. Ochiai, S., Yoshinaga, S. & Kikuta, Y., *Trans. ISIJ*, Vol. **15**, pp. 503, (1975).
13. Piñero, J.M., *Tesis Doctoral*, Universidad Politécnica de Madrid, (1981).
14. Toribio, J., *Tesis Doctoral*, Universidad Politécnica de Madrid, (1987).
15. Troiano, A.R., *Trans. ASM*, Vol. **52**, pp. 54, (1960).
16. van Leeuwen, H.P., *Engng. Fract. Mech.*, Vol. **6**, pp. 141, (1974).
17. Zienkiewicz, O.C., "The Finite Element Method", McGraw-Hill, (1977).