

EVALUACION DE PARAMETROS DE MODELOS DE DIFUSION DE HIDROGENO

M.A. Astiz

E.T.S.I. Aeronáuticos
Universidad Politécnica de Madrid

RESUMEN

En este trabajo se presentan diversos modelos de difusión de hidrógeno en materiales metálicos y se aplican al estudio del ensayo de permeabilidad. Se propone un método de identificación de parámetros de estos modelos basado en el ajuste de las curvas de flujo por mínimos cuadrados a partir de un esquema de diferencias finitas en el tiempo y en el espacio. Este método es aplicable a aceros débilmente aleados en combinación con el análisis de tensiones por elementos finitos con el fin de estudiar fenómenos de corrosión bajo tensión.

ABSTRACT

Several hydrogen diffusion models are presented in this paper to be applied to the study of permeation experiments. A parameter identification method is proposed; the method is based on a finite difference scheme to solve the differential equations and a least square approximation of the flux curves. This method is applicable to low alloy steels in combination with finite element stress analysis to model stress corrosion effects.

1.- INTRODUCCION

Gran parte de los fenómenos de fractura se originan e incluso se potencian a partir de procesos electroquímicos. Este es el caso de la corrosión bajo tensión y de la corrosión-fatiga. De entre estos procesos es conocida desde hace tiempo [1] la incidencia de aquellos que resultan en la producción de hidrógeno y su posterior absorción por el material. En efecto, el hidrógeno presente en la malla cristalina y especialmente en los defectos de los materiales metálicos (microfisuras, impurezas, dislocaciones, etc.) reduce la resistencia y, sobre todo, la ductabilidad de dichos materiales [2].

El estudio de estos efectos requiere un conocimiento de la distribución del hidrógeno a lo largo de la estructura. Pero, dada su gran fugacidad, es muy difícil llegar a este conocimiento por medios experimentales. Por ello es preciso recurrir al estudio del

movimiento del hidrógeno por métodos analíticos para poder, en un futuro, interpretar las roturas por corrosión, corrosión bajo tensión y corrosión-fatiga.

El transporte de hidrógeno se produce mediante un mecanismo de difusión semejante al que se puede observar en otros campos de la física y cuyos distintos modelos y métodos numéricos asociados están expuestos en [3]. Sin embargo, el objeto de este trabajo no consiste en el estudio de los métodos numéricos sino en el análisis de los modelos de difusión bajo la óptica de los métodos experimentales asociados.

En efecto, como a menudo ocurre en modelos de carácter fundamentalmente fenomenológico, es a veces más sencillo formular un nuevo modelo que identificar sus parámetros. Al plantear este problema nos encontramos con el permanente dilema entre aumentar el número de parámetros y por lo tanto la precisión de un modelo, y mantener el significado físico de dichos parámetros. Si, por otra parte, no se dispone de una gran variedad de ensayos como en el caso del estudio de la difusión de hidrógeno, la identificación de los parámetros del modelo se convierte en un problema de difícil solución.

A lo largo de este trabajo se expondrán brevemente las características de los principales modelos considerados para después aplicarlos al ensayo de permeabilidad. Seguidamente se analizarán distintos métodos de identificación de parámetros y se aplicarán a ejemplos concretos.

2.- MODELOS DE DIFUSION

La difusión de hidrógeno se estudia sobre la base de los modelos de transporte basados en la ecuación de Fourier

$$\dot{c} = \text{grad} \cdot (D \text{ grad } c) \quad (1)$$

donde c es la concentración de hidrógeno y D la difusividad. Este parámetro depende del material, de su microestructura, de su estado de tensiones y de deformaciones, de la temperatura, etc. Dado que estas influencias hacen que la difusividad deje de ser uniforme a lo largo del material e incluso la ecuación diferencial (1) deje de ser válida, se han

propuesto varios modelos que tratan de separar el papel de cada una de las causas que alteran la ecuación (1).

Si en un principio no se consideran aquellos modelos que tienen en cuenta el estado de tensiones o deformaciones, nos encontramos con que el hecho que modifica más sustancialmente el fenómeno clásico de difusión es la presencia de las llamadas trampas (ver, por ejemplo, [4 y 5]): microfisuras, impurezas, dislocaciones y en general toda zona de bajo potencial que actúe como un acumulador de hidrógeno (en muchas ocasiones irreversible).

La forma clásica de tratar la presencia de trampas es la basada en el modelo de McNabb y Foster [6]. En dicho modelo se supone que existe un número de trampas por unidad de volumen, N , cada una de las cuales contiene una cantidad de hidrógeno que, referida al volumen unitario del material, supone una concentración θ . Si además se supone que sólo existe difusión a través de la malla cristalina (no a través de las trampas), el flujo de hidrógeno servirá para incrementar en cada punto la cantidad de hidrógeno libre y el cautivo en las trampas:

$$\dot{c} + N \dot{\theta} = \text{grad} \cdot (D \text{ grad } c) \quad (2)$$

Simultáneamente el intercambio de hidrógeno entre la malla cristalina y las trampas se rige por una relación que expresa que el flujo de hidrógeno de malla a trampas y de trampas a malla es proporcional a la concentración en la malla y en las trampas respectivamente:

$$\dot{\theta} = kc(1-\theta) - p\theta \quad (3)$$

que en la práctica se reduce a una relación lineal ya que el volumen relativo de hidrógeno es muy pequeño:

$$\dot{\theta} = kc - p\theta \quad (4)$$

La idea generatriz del modelo de McNabb y Foster ha sido generalizada posteriormente por diversos autores [7-9]. Dicha generalización consiste en tener en cuenta la presencia de diversos tipos de trampas con velocidad de intercambio de hidrógeno diferentes en cada caso. En este caso es conveniente definir para la malla ($i=1$) y para cada tipo de trampa ($i=1,2,3,\dots$) una concentración de hidrógeno, c_i , referida a la unidad de volumen del material para que dichas concentraciones sean directamente sumables. En estas condiciones la ecuación (4) se sustituiría por:

$$\dot{c}_i = \sum a_{ij} c_j \quad (i=2,\dots,n; j=1,\dots,n) \quad (5)$$

La expresión anterior supone que el intercambio de hidrógeno se puede producir también entre distintos tipos de trampas. Dado lo poco plausible de esta hipótesis y el gran número de parámetros que se introducirían en el modelo al aumentar el número de trampas (parámetros que serían en cualquier caso, de muy difícil determinación), está generalmente aceptado suponer que la interacción entre los distintos tipos de trampas sólo se puede

producir a través de la malla cristalina por lo que la ecuación (5) se convertiría en:

$$\dot{c}_i = c_i/\tau_{1i} - c_i/\tau_i \quad (6)$$

en donde se pone de relieve el signo de los dos términos que definen el flujo neto de hidrógeno entre la malla y cada tipo de trampas. La ecuación (6) es ligeramente distinta en el modelo de Leblond y Dubois [8] ya que estos autores suponen que la constante τ_{1i} que define el flujo de la malla a las trampas es función únicamente del volumen relativo de cada trampa: estas son las llamadas trampas "físicas", es decir aquellas que tienen igual probabilidad de capturar el hidrógeno de la malla a igualdad de volumen relativo. En cierto modo esta hipótesis también está contemplada en la ecuación (6) al no aparecer específicamente en la formulación presentada el volumen relativo de cada trampa sino sólo la concentración de hidrógeno referida al volumen del sólido.

La ecuación de difusión sería semejante a la (2) salvo que tendría en cuenta la cantidad total de hidrógeno como suma de las concentraciones en la malla y en cada una de las trampas:

$$\sum \dot{c}_i = \text{grad} \cdot (D \text{ grad } c_i) \quad (7)$$

Las constantes τ_{1i} y τ_i se pueden relacionar con las solubilidades, S_i y S_i , o concentraciones a tiempo indefinido a través de la ecuación:

$$S_i = (\tau_{1i}/\tau_i) S_1 \quad (8)$$

El modelo presentado es válido en ausencia de tensiones o deformaciones. En el caso de que coexistan la sollicitación mecánica y la difusión del hidrógeno, el modelo anterior se puede modificar de muchas formas [3]. La más antigua consiste en variar la ecuación de difusión (7) introduciendo unos términos que dependen de la tensión hidrostática lo cual equivale a no considerar trampas y suponer que la solubilidad, S , es función de dicha tensión hidrostática a través de la ecuación:

$$S = c_0 \exp(V^*S/RT) \quad (9)$$

donde C_0 es una concentración de referencia, V^* es el volumen parcial molar de hidrógeno, S la tensión hidrostática, R la constante universal de los gases y T la temperatura absoluta. En estas condiciones la ecuación de la difusión se convertiría en:

$$\dot{c} = \text{grad} \cdot [DS \text{ grad } (c/S)] \quad (10)$$

También en la misma línea se puede suponer que la solubilidad es función de la deformación plástica [10] manteniendo la ecuación (10). Alternativamente se podría considerar a las dislocaciones como un determinado tipo de trampas cuyo número y por lo tanto cuyo volumen relativo aumentase con la deformación plástica. En tal caso habría que suponer que la constante τ_{1i} es función de la deformación plástica (tal como se sugiere en la ecuación (8)).

Finalmente también existe la posibilidad de representar el movimiento de dislocaciones (y del hidrógeno que puedan tener atrapado) a través de la definición de un tipo de trampas correspondiente a las dislocaciones móviles [11]. En tal caso el flujo de hidrógeno comprendería dos sumandos: el flujo a través de la malla y el flujo soportado por el movimiento de dislocaciones. En el supuesto de que la densidad de dislocaciones móviles se mantenga constante, y de que exista un equilibrio termodinámico permanente entre el hidrógeno de las dislocaciones móviles y el hidrógeno de la malla, la ecuación de difusión (7) se puede sustituir por:

$$\sum \dot{c}_i = \text{grad} \cdot (D \text{ grad } c_1) - B \text{ grad } c_2 \cdot v \quad (11)$$

donde B es una constante que depende de la densidad de las dislocaciones del vector de Burgers y de la energía de activación y v es el vector velocidad de las dislocaciones.

El análisis numérico del proceso de difusión en dos o en 3 dimensiones requiere el uso del método de los elementos finitos al discretizar las ecuaciones diferenciales del problema mediante el procedimiento de los residuos ponderados [3,9].

3.- ENSAYO DE PERMEABILIDAD

La comprobación experimental de los distintos modelos de difusión propuestos sólo se puede realizar mediante el ensayo de permeabilidad que ha sido la herramienta utilizada tradicionalmente para la determinación de la difusividad del hidrógeno. [1,12].

En dicho ensayo se hace pasar un flujo de hidrógeno a través de una lámina de pequeño espesor midiéndose la variación del flujo de hidrógeno a lo largo del tiempo hasta que dicho flujo se estabiliza. Este ensayo se suele complementar con el ensayo de descarga en el cual se sigue midiendo el flujo de hidrógeno una vez que se interrumpe el proceso de carga. Ciñéndonos al proceso de carga, las condiciones matemáticas que definen el ensayo son las siguientes: se trata de un problema unidimensional en el espacio en el que la concentración de hidrógeno es función de x y t, c(x,t), siendo x la coordenada normal a las caras de la lámina (0 ≤ x ≤ e). Las condiciones inicial y de contorno son:

$$\begin{aligned} c(x,0) &= 0 & \text{para } 0 < x \leq e \\ c(0,t) &= c_0 & \text{para } t \geq 0 \\ c(e,t) &= 0 & \text{para } t \geq 0 \end{aligned} \quad (12)$$

Existen varios métodos para resolver el problema matemático representado por la ecuación diferencial de la difusión en cualquiera de sus versiones ((1), (2), (7), (10), (11)) con las condiciones de contorno (12). Un ejemplo válido para el modelo McNabb y Foster ((2) + (4)) se puede encontrar en [13]. Sin embargo parece claro que sólo los métodos numéricos permiten resolver de una

forma sencilla y rápida las ecuaciones de la difusión para cualquiera de los modelos que se han presentado.

En este caso se ha optado por el método de las diferencias finitas tanto para la dimensión temporal como para la dimensión espacial. En la dimensión espacial se utilizan diferencias finitas centrales. En la dimensión temporal se han utilizado dimensiones finitas centrales en el proceso de identificación de parámetros donde es preciso reducir en lo posible el número de ecuaciones, y un método predictor-corrector en la deducción de curvas de flujo en ensayos de permeabilidad con parámetros dados en donde el volumen de cálculo es menor y es por tanto posible recurrir a intervalos temporales y espaciales más pequeños.

Los resultados del ensayo de permeabilidad consisten fundamentalmente en la medición del flujo de salida de hidrógeno que viene definido por la ley de Fick.

$$q = - D \text{ grad } c \quad (13)$$

en donde c es la concentración de hidrógeno en la malla cristalina.

A título de ejemplo se ha representado en la figura 1 la evolución del flujo de salida para el caso en que sólo se considera un tipo de trampas aunque con diversos valores de los coeficientes de interacción con el hidrógeno de la malla cristalina. Como se observa en dicha figura, la presencia de trampas retrasa la salida del hidrógeno aunque el flujo estacionario es independiente de dichas trampas ya que su valor es Dc_0/e .

Existen otros condicionantes que pueden modificar las curvas de la figura 1 como son la saturación de las trampas o la existencia de valores umbral en las concentraciones que retrasan el intercambio de hidrógeno entre malla y trampas. De hecho, si las trampas son irreversibles, es decir si sólo capturan hidrógeno ($p \ll k$ en las ecuaciones (3) y (4)), el valor estacionario del flujo disminuye según se demuestra en [13] y se aprecia en una de las curvas de la figura 1. El fenómeno de saturación de las trampas se suele asociar a las trampas irreversibles ([8]) mientras que las reversibles tienen su nivel de hidrógeno limitado por la concentración de equilibrio definida en la ecuación (8).

4.- IDENTIFICACION DE PARAMETROS

El método de identificación de parámetros que se propone se refiere únicamente a las constantes que definen el intercambio de hidrógeno entre la malla y las trampas suponiéndose conocidas la difusividad y la concentración en la superficie de entrada: Para ello sólo se cuenta con los datos de las curvas de flujo de salida.

Los métodos existentes en la literatura sólo permiten estimar una difusividad aparente en el caso de trampas reversibles a través de fórmulas basadas en estimar el tiempo

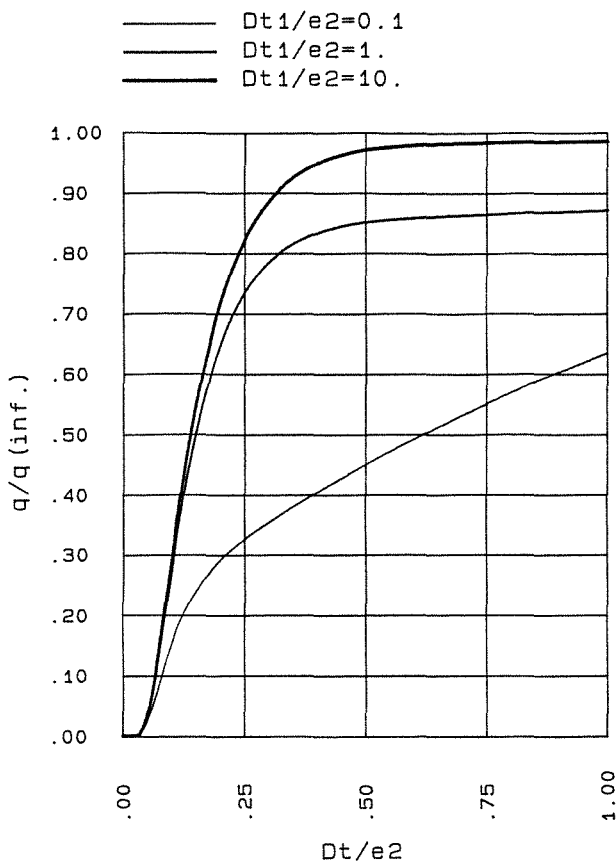


Figura 1. Curvas de flujo en ensayos de permeabilidad para un tipo de trampa y $\tau_1/\tau_2=0.2$.

correspondiente al flujo mitad del estacionario ($0,139e^2/D$), o el tiempo de salida de las primeras cantidades apreciables de hidrógeno ($e^2/15,3D$), o el tiempo de estabilización del flujo de salida ($e^2/6D$) [12].

También existen una serie de pautas cualitativas que permiten deducir la existencia de trampas reversibles o irreversibles, efectos de saturación y crecimiento del número de trampas a través de los datos del ensayo de permeabilidad y de algunos datos adicionales (fundamentalmente ensayos realizados a altas temperaturas).

Por contra el método propuesto trata de ajustar los datos del modelo de difusión a los resultados del ensayo de permeabilidad por procedimientos meramente matemáticos. Para ello, al plantear la resolución del problema de permeabilidad por diferencias finitas centrales en dos dimensiones (espacio y tiempo) se obtiene un sistema lineal de ecuaciones:

$$K c = p \quad (14)$$

en donde se ha supuesto que todos los valores de concentraciones ($c(x,t)$, $0 \leq x \leq e$ y $0 \leq t \leq t_{\max}$) se han agrupado en un vector c ; dichos valores corresponden a dividir el espesor de la membrana, e , y la duración del ensayo, t_{\max} , en un cierto número de partes no necesariamente iguales (respectivamente m y n). La matriz de coeficientes K es una matriz en banda pero no

necesariamente simétrica.

Para destacar el papel de los distintos parámetros del modelo de difusión, la matriz K se puede descomponer según:

$$K = K_0 + a_i K_i \quad (15)$$

donde a_i es el conjunto de parámetros del modelo (τ_{1i} y τ_i en la ecuación (6)).

Se define seguidamente el vector de flujos de salida de hidrógeno medidos en los ensayos de permeabilidad, q , que tendrá n elementos. Dado que los datos de los ensayos no corresponden necesariamente a los n instantes de la discretización temporal será preciso utilizar algún método de interpolación para obtener q : splines cúbicos o mínimos cuadrados.

Estos valores de los flujos también se pueden evaluar a partir de las concentraciones mediante (13), que se puede expresar formalmente mediante el producto matricial $A c$ donde la matriz A (de dimensión $n \times nm$) contiene las operaciones de diferencias finitas necesarias para el cálculo de flujos en la superficie de salida.

Por lo tanto el problema de identificación de parámetros se puede plantear como el de minimización de la norma del vector $q - A c$ lo que se traduce en el sistema de ecuaciones

$$dc^T A^T (q - A c) = 0 \quad (16)$$

en donde dc representa el vector de variaciones de c producidas por variaciones de los parámetros del modelo, y se puede evaluar diferenciando (15) para lo cual se supondrá que también el vector de términos independientes, p , puede ser función de los parámetros del modelo

$$K dc + K_i c da_i = b_i da_i \quad (17)$$

El vector b_i es nulo en el modelo propuesto pero se mantendrá en la formulación para tener en cuenta en un futuro valores umbral o de saturación en las concentraciones.

Mediante (17) las ecuaciones de minimización de las diferencias de flujo (16) se transforman en:

$$f_i = v_i^T \cdot w = 0 \quad (18)$$

siendo

$$v_i = K^{-1} (b_i - K_i c) \quad (19)$$

$$w = A^T (q - A c) \quad (20)$$

Las ecuaciones (18) forman un sistema no lineal cuyas incógnitas son los parámetros del modelo, a_i . Para su solución se utiliza el método de Newton-Raphson en el que se calculan las variaciones de los valores de los parámetros en cada iteración mediante la expresión:

$$da^{k+1} = - K_T^{-1} f^k \quad (21)$$

en la que se han agrupado los parámetros a_i y los residuos f_i en sendos vectores y_i el superíndice k es el contador del número de iteraciones. La matriz K_T es simétrica y se define mediante la expresión:

$$K_{Tij} = \partial f_i / \partial a_j = \quad (22)$$

$$= - (v_i^T K_j^T + v_j^T K_i^T) K^{-1T} w - v_i^T A^T A v_j$$

El control de la convergencia del proceso se lleva a cabo a través del vector de concentraciones c , del vector de parámetros a , y del vector de diferencias de flujos $(q - A c)$.

El método de identificación propuesto se ha comprobado sobre un conjunto de ejemplos en los que, para un conjunto de parámetros dado, se ha calculado previamente la historia de flujos por diferencias finitas y se han identificado los parámetros en menos de 10 iteraciones. El número de intervalos en la discretización temporal y en la espacial se han tomado iguales a 20. En la figura 2 se ha representado el flujo de hidrógeno en función del tiempo para el caso de un solo tipo de trampa, de tipo reversible, junto con la historia de flujos aproximada por el presente modelo. Se pueden apreciar algunas diferencias en los tiempos iniciales probablemente debidas a la discretización utilizada ya que el error cometido en la evaluación de los parámetros ha resultado ser menor del 1%.

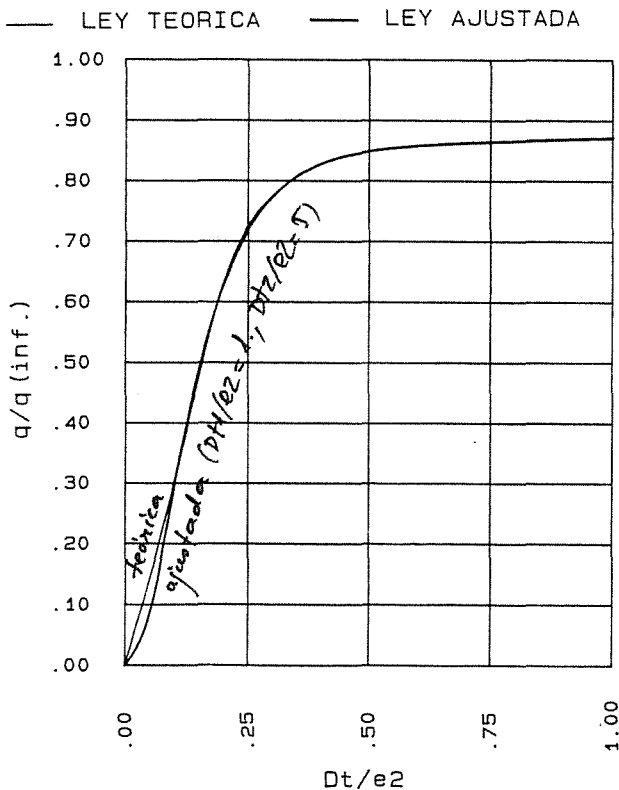


Figura 2. Ajuste de la curva de flujo para un único tipo de trampa ($Dr_1/e^2=1, Dr_2/e^2=5$).

Este método se está utilizando en la actualidad en la identificación de parámetros de difusión de hidrógeno en aceros de la familia AISI 4lxx desde el 4120 al 4140 de cara a su aplicación en la modelización de los fenómenos de corrosión bajo tensión en colaboración con los profesores Gutiérrez-Solana, González, Varona y Biezma, de la Universidad de Cantabria y Brass y Chene de la Universidad de Paris - XI Orsay. Por tratarse de un trabajo en curso de realización sólo se muestra en la figura 3 un diafragma de flujo correspondiente a un acero 4135 obtenido en un ensayo de permeabilidad por polarización catódica a -1,6 V/SCE. De estos diagramas se han deducido tradicionalmente valores de difusividades aparentes que integran todos los efectos de las distintas trampas (reversibles o irreversibles) presentes en el material. Mediante este método es posible reparar el efecto de la difusividad del hidrógeno (medible en experimentos a ala temperatura) del de las trampas. La figura 3 muestra también el diagrama de flujo de hidrógeno aproximado mediante el modelo de identificación que aquí se presenta.

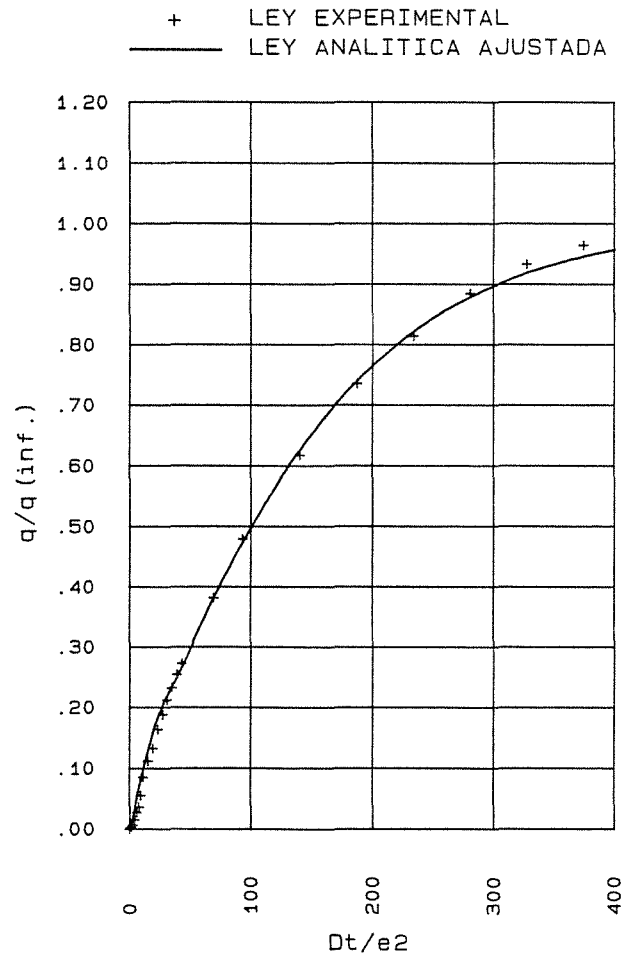


Figura 3. Ejemplo de ajuste de una curva de flujo real en un ensayo de permeabilidad realizado sobre un acero débilmente aleado.

5.- CONCLUSIONES

El método de identificación de parámetros de difusión de hidrógeno propuesto da buenos resultados desde el punto de vista numérico y sus aplicaciones son prometedoras de cara a una mejor interpretación de los ensayos de permeabilidad. Este método todavía requiere algunas modificaciones siendo la más importante la referida a la detección de niveles de saturación de las trampas. El modelo de difusión correspondiente se hace no lineal (ecuación (3)) pero el método de identificación no tiene por qué verse especialmente afectado por este hecho.

Sin embargo no se debe pensar que este método puede utilizarse como una mera herramienta matemática. En primer lugar no debe faltar un criterio metalúrgico para decidir sobre el número de tipos de trampas que se pueden presentar y sobre el sentido físico de los parámetros que se obtengan. En este sentido no hay que olvidar que algunos parámetros (difusividad, densidad de trampas) se pueden obtener por otros medios por lo que una aproximación mixta en la que se considere que algunos parámetros son conocidos puede ser más razonable.

Finalmente no hay que olvidar que cualquier método de identificación consiste en definitiva en ajustar unos resultados analíticos o numéricos a unos datos experimentales cosa que será tanto más fácil cuantos más parámetros se consideren. Pero un mínimo sentido físico exige que el número de dichos parámetros sea mínimo tanto por la sencillez del modelo como por su significado.

6.- REFERENCIAS

- [1]: Kacinczy F., J. Iron & Steel Institute, vol 177, p.85 (1954).
- [2]: Hirth J.P., Met. Trans., vol. 11A, p. 861 (1980).
- [3]: Astiz M.A., Anales de Mecánica de Fractura, vol. 5, p. 123 (1988).
- [4]: Darken L.S. & Smith R.P., Corrosion, vol. 5, p. 1 (1949).
- [5]: Oriani R.A., Acta Met., vol. 18, p. 147 (1970).
- [6]: McNabb A. & Foster P.K., Trans. Metall. Soc., A.I.M.E., vol. 227, p. 618 (1963).
- [7]: Bockris J.O.M. & Subramanyan P.K., J. Electrochemical Soc., vol. 118, p. 1114 (1971).
- [8]: Leblond J.B. & Dubois D., Acta Metallurgica (1983).
- [9]: Astiz M.A., "Computational Methods for Non-Linear Problems", ed. C. Taylor, D.R.J. Owen & E. Hinton, p. 271, Pineridge Press (1987).
- [10]: Osiai S., Yoshinaga S. & Kikuta Y., Trans. ISIJ, vol. 15, p. 503 (1975).
- [11]: Hwang C., Ph. D. Thesis, Carnegie-Mellon University (1984).
- [12]: Devanathan M.A.V. & Stachurski Z., Proc. Roy. Soc., vol. 270, p. 90 (1962).
- [13]: Iino M., Acta Metallurgica, vol. 30, p. 367 (1982).