

MODELIZACIÓN NUMÉRICA DEL TRANSPORTE Y ATRAPAMIENTO DE HIDRÓGENO EN EL MÉTODO DE DESORCIÓN TÉRMICA

A. Díaz^{1*}, B. Peral², A. Zafra², I.I. Cuesta¹, J.M. Alegre¹, F.J. Belzunce², E. Martínez-Pañeda³

¹Grupo de Integridad Estructural, Escuela Politécnica Superior, Universidad de Burgos
Av. Cantabria s/n, 09006, Burgos, España

²SIMUMECAMAT, Universidad de Oviedo. Edificio Departamental Oeste nº 7, 33203, Gijón, España

³Cambridge University. Engineering Department, CB2 1PZ, Cambridge, UK

*Persona de contacto: adportugal@ubu.es

RESUMEN

En la modelización numérica de la fragilización por hidrógeno, uno de los requisitos fundamentales es conocer previamente los fenómenos de transporte de hidrógeno dentro de la red metálica y caracterizar los parámetros asociados a la difusión. Empleando el método de desorción térmica o TDS (Thermal Desorption Spectroscopy), diferentes probetas cilíndricas de acero 42CrMo4 de 10 mm de diámetro se han cargado con hidrógeno gaseoso en un autoclave para, posteriormente, provocar la desorción de hidrógeno mediante un aumento controlado de temperatura y analizar la evolución de la cantidad de hidrógeno en función de la rampa térmica aplicada. Los picos obtenidos en este perfil de concentraciones son analizados mediante los modelos numéricos que modelizan la difusión y la cinética de atrapamiento del hidrógeno. Finalmente, mediante estos modelos se simulan y ajustan los ensayos experimentales de TDS en el programa de Elementos Finitos ABAQUS, utilizando subrutinas de usuario que permiten incluir las ecuaciones de McNabb y Foster y así analizar de manera realista la influencia de las energías de atrapamiento y de la velocidad de calentamiento.

PALABRAS CLAVE: difusión de hidrógeno, desorción térmica, TDS, Elementos Finitos

ABSTRACT

In the numerical modelling of hydrogen embrittlement, it is required to previously describe hydrogen transport phenomena within the metal lattice and characterise the parameters associated with diffusion. Using the thermal desorption method or TDS (Thermal Desorption Spectroscopy), different cylindrical specimens of 42CrMo4 steel with a diameter of 10 mm have been charged with hydrogen gas in an autoclave and, afterwards, hydrogen desorption is enhanced by a controlled temperature increment in order to analyse the evolution of hydrogen concentration as a function of the applied thermal ramp. The obtained peaks in this concentration profile are analysed by means of numerical models that govern diffusion and hydrogen trapping kinetics. Finally, through these models, the experimental TDS tests are simulated and fitted in the Finite Element software ABAQUS; mass balance and the McNabb and Foster equations are implemented in user subroutines and thus it is possible to assess in a realistic way the influence of trapping binding energies and the heating rate.

KEYWORDS: Hydrogen diffusion, Thermal desorption, TDS, Finite Element

1. INTRODUCCIÓN

La fragilización por hidrógeno es uno de los fenómenos de degradación de metales y aleaciones que más cuestiones abiertas sigue planteando. Tanto los micro-mecanismos de fragilización [1] como los procesos de entrada y transporte de hidrógeno dentro del propio metal [2] deben ser aún mejor entendidos para prevenir y mitigar los fallos asociados al hidrógeno en componentes industriales.

Una de las técnicas que mejor permite caracterizar la difusión de hidrógeno en metales y, especialmente, los fenómenos de atrapamiento es el análisis por desorción térmica o TDA (*Thermal Desorption Analysis*), también denominada TDS (*Thermal Desorption Spectroscopy*). Este método experimental consiste en el calentamiento a temperatura creciente de una muestra y el análisis del ritmo de desorción del hidrógeno que inicialmente contiene. Al inicio de la desorción, es decir, a temperaturas aún cercanas a la temperatura ambiente, el hidrógeno que escapa de la probeta es principalmente el

hidrógeno retenido en los intersticios de la red metálica. Sin embargo, debido a la presencia de defectos o trampas, seguirá existiendo una cantidad de hidrógeno retenido. Debido a que se requiere una mayor energía de activación para escapar de esos lugares, el pico asociado a un tipo de defecto aparecerá a temperaturas mayores cuanto más fuerte sea ese atrapamiento.

El tratamiento numérico de los perfiles obtenidos durante la desorción ha sido tratado por diversos autores [3, 4] aunque aún plantea grandes incógnitas y dificultades de implementación. El presente trabajo tiene como objetivo establecer una revisión crítica de los dos enfoques más habituales: el ajuste de una expresión simplificada y la simulación numérica de las ecuaciones cinéticas. Para ello, se presenta en primer lugar el marco teórico y las ecuaciones básicas que describen el fenómeno. A continuación se discutirá la utilidad de cada modelo y su generalidad. Finalmente, se aplicarán ambos enfoques en el análisis de perfiles de desorción obtenidos experimentalmente para un acero 42CrMo4.

2. MODELOS NUMÉRICOS

Previamente a la presentación de las ecuaciones que describen la desorción y la influencia de las trampas, se muestra gráficamente en la figura 1 el significado físico del concepto de trampa.

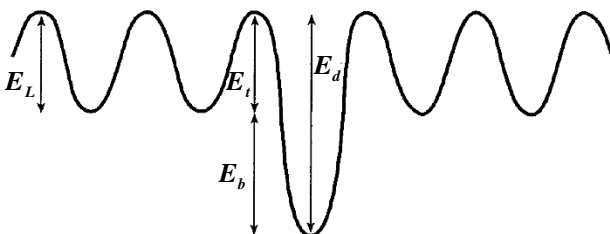


Figura 1. Representación esquemática del fenómeno del atrapamiento.

Además, permite definir las siguientes energías:

- Energía de difusión intersticial: E_L
- Energía de captura (*trapping energy*): E_t
- Energía de escape (*release energy*): E_d
- Energía de enlace o atrape (*binding energy*): E_b

En el tratamiento numérico de los perfiles obtenidos mediante TDA, es habitual el empleo de la simplificación analítica presentada en el apartado 3.1. A continuación, se plantean ecuaciones más generales y de mayor aplicabilidad, que por su complejidad requieren la implementación en códigos de Elementos Finitos o Diferencias Finitas.

2.1. Enfoque analítico

Kissinger [5] propone la siguiente expresión para describir la cinética de un proceso genérico de desorción térmica:

$$\frac{dX}{dt} = A(1-X)^n \exp\left(-\frac{E_d}{RT}\right) \quad (1)$$

donde, en este caso, X es la fracción de hidrógeno en trampas que ha escapado, i.e. $X = (C_{T,0} - C_T) / C_{T,0}$ siendo $C_{T,0}$ la concentración inicial en trampas y C_T en cada instante; n es el orden de la reacción (habitualmente se toma $n=1$), R la constante de los gases y T la temperatura absoluta en cada instante de la desorción. Debe tenerse en cuenta que E_d corresponde a la energía de activación para la desorción cuyo significado físico se muestra en la figura 1. Debe evitarse la confusión a veces encontrada en bibliografía entre esta energía y la “binding energy” o energía de atrapamiento. Ese parámetro será:

$$E_b = E_d - E_t \quad (2)$$

En el presente trabajo se considera que la energía de captura es igual a la energía de activación para la difusión: $E_t = E_L$. En un proceso de desorción térmica donde se aplique una rampa de temperatura φ , la temperatura incluida en (1) será creciente y seguirá la expresión:

$$T = T_0 + \varphi t \quad (3)$$

En realidad, la temperatura no será uniforme en toda la muestra o probeta y existirá una transferencia de calor que influya en la desorción de tal manera que la temperatura en regiones interiores de la probeta será menor que en capas exteriores. Despreciando este efecto, se sustituye (3) en (1) y se maximiza dX/dt para hallar los picos de desorción. Imponiendo $d(dX/dt)/dt = 0$ y operando se llega al ajuste empleado por Choo y Lee [6]:

$$\frac{d \ln(\varphi / T_p^2)}{d(1/T_p)} = -\frac{E_d}{R} \quad (4)$$

La gran ventaja de este enfoque es que permite la obtención de la energía de activación de cada trampa solamente con la realización de ensayos TDS a varias velocidades de calentamiento.

Sin embargo, Song [7] demostró que el ajuste mediante (4), tiene demasiadas limitaciones ya que no incorpora el efecto del espesor ni de la densidad de trampas. Por ejemplo, para velocidades de calentamiento φ de 50, 100 y 200 K/h, el modelo numérico basado en las

ecuaciones de McNabb y Foster [8], presentado en el siguiente apartado, arroja resultados independientes del espesor mientras que con la fórmula de Kissinger la diferencia es apreciable, como se muestra en la tabla 1:

Tabla 1. Influencia del espesor de la muestra en las E_b (kJ/mol) obtenidas. Extraída de [7].

Espesor (mm)	McNabb y Foster	Kissinger
1	50	50
2	50	57
8	50	45

Para espesores grandes, el ajuste mediante la ecuación (4) tiende a infravalorar las energías de los defectos. Por tanto, se implementa a continuación un modelo físicamente más consistente y general.

2.2. Enfoque numérico

El balance total de masa es la ecuación general que gobierna el fenómeno, y en este caso, la concentración de hidrógeno intersticial C_L es la variable dependiente. Sin embargo, a este balance se le añade un término que cuantifica el efecto del hidrógeno en trampas C_T . De esta forma:

$$\frac{\partial C_L}{\partial t} + \frac{\partial C_T}{\partial t} = \nabla \cdot (D_L \nabla C_L) \quad (5)$$

Donde el coeficiente de difusión sigue una ley exponencial tipo Arrhenius, es decir, aumentará según crezca la temperatura durante el ensayo de desorción.

$$D_L = D_{L,0} \exp\left(-\frac{E_L}{RT}\right) \quad (6)$$

La variación en la concentración de trampas será igual al hidrógeno que es capturado menos el hidrógeno que se libera en cada unidad de tiempo [9]:

$$\frac{\partial C_T}{\partial t} = \frac{\partial C_T}{\partial t} \Big|_{L \rightarrow T} - \frac{\partial C_T}{\partial t} \Big|_{T \rightarrow L} \quad (7)$$

Siguiendo el desarrollo mostrado por Krom y Bakker [9] y asumiendo que para los valores habituales de solubilidad del hidrógeno en metales, la ocupación en la red intersticial es siempre baja, i.e. $\theta_L \ll 1$. Además, el número de defectos es mucho menor que el número de sitios ideales, i.e. $N_T \ll N_L$. Con esas dos simplificaciones se obtienen la fórmula:

$$\frac{\partial C_T}{\partial t} = \kappa \theta_L N_T (1 - \theta_T) - \lambda C_T \quad (8)$$

Cuando la densidad de trampas no varía en el tiempo, la cinética suele referirse a la ocupación en trampas:

$$\frac{\partial \theta_T}{\partial t} = \kappa \theta_L (1 - \theta_T) - \lambda \theta_T \quad (9)$$

donde κ y λ son las frecuencias de captura y de escape del hidrógeno respecto al tipo de trampa considerada, respectivamente. Ambas se suponen con una ley de Arrhenius cuyo significado físico se puede ver en la figura 1. Por lo tanto, al aumentar la temperatura durante el ensayo de desorción, dichas frecuencias de atrapamiento y escape también variarán.

$$\kappa = \nu \exp\left(-\frac{E_c}{RT}\right) \quad (10)$$

$$\lambda = \nu \exp\left(-\frac{E_d}{RT}\right) \quad (11)$$

Debe tenerse en cuenta que en las fórmulas originales [8] los parámetros k y p no son consistentes dimensionalmente, por lo tanto, aquí se han sustituido por κ y λ , ambos en s^{-1} .

3. MATERIAL Y PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3.1. Material

Los aceros de la familia Cromo – Molibdeno son objeto de análisis habitualmente ya que son susceptibles a la fragilización por hidrógeno, especialmente cuando tienen un alto límite elástico. En el presente trabajo se ha empleado el acero 42CrMo4, con un 0.42% C, aleado con 1% de cromo y 0.2% de molibdeno. Además, el acero ha sido templado y revenido a 700°C. Se han realizado análisis de desorción térmica sobre probetas cilíndricas de 30 mm de longitud y 10 mm de diámetro.

3.2. Carga de hidrógeno y análisis de desorción

Las probetas se han cargado en un autoclave con hidrógeno gaseoso a una presión de 19.5 MPa y una temperatura de 450°C durante 21 horas. Posteriormente, el análisis TDS se ha llevado a cabo en un equipo LECO DH603 mediante calentamientos a velocidad constante (4800, 3600, 2400, 1800, 1200, 800 y 400 K/h.)

3.3. Geometría y parámetros del modelo FEM

Se asume que la difusión es radial y por tanto se desprecian los efectos borde debidos a la longitud finita de la probeta. Por tanto, se construye un modelo en 1 dimensión con el mallado que se adjunta en la figura 2. Los tamaños de los elementos van desde 0.05 mm en el centro de la probeta hasta 0.001 mm en la superficie de

salida ya que allí existirán los mayores gradientes de concentración. El programa utilizado ha sido ABAQUS 6.14 y para incluir las ecuaciones desarrolladas en el apartado 3.2. se ha empleado una subrutina de usuario UMATHT aprovechando la analogía entre la difusión y la transferencia de calor [10].

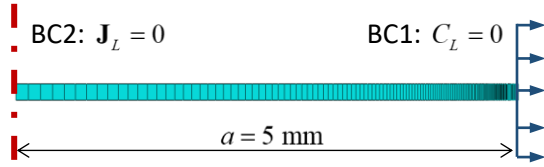


Figura 2. Modelo de elementos finitos para modelar la difusión radial.

Las condiciones de contorno consideradas son:

$$\begin{aligned} C_L &= 0 & \text{en } x &= a \\ \mathbf{J}_L &= 0 & \text{en } x &= 0 \end{aligned} \quad (12)$$

Esto implica un flujo nulo en el centro de la probeta debido a la simetría y una disociación instantánea en $x = a$, i.e. en la superficie exterior de la probeta. La condición inicial es una concentración uniforme igual a la obtenida mediante el analizador de hidrógeno ya que se asume que al final del ensayo todo el hidrógeno ha escapado; en este caso $C_{L,0} = 1.21$ wppm. Respecto a la ocupación en trampas, que es la otra variable dependiente del modelo, se considera que inicialmente se encuentra en equilibrio con el hidrógeno alojado en los intersticios de la red, lo que se traduce en:

$$\theta_{T,0} = \frac{1}{1 + \frac{N_L}{C_{L,0} \exp\left(\frac{E_b}{RT_0}\right)}} \quad (13)$$

Estas condiciones iniciales son una simplificación ya que realmente no existirá una concentración uniforme inicialmente debido al enfriamiento desde que se realiza la carga en el autoclave a 450°C hasta que comienza el ensayo TDS a temperatura ambiente. Los detalles de la implementación numérica en la UMATHT pueden encontrarse en [10]; sin embargo, a diferencia de ese trabajo, aquí no se asume equilibrio de durante la desorción y por tanto debe integrarse numéricamente la ecuación (9) para hallar θ_T en cada step de cálculo. Para ello, se sigue un esquema explícito propuesto por Kanayama et al. [11], y cada incremento de tiempo Δt correspondiente a la integración del balance de masa total, se divide en m sub-incrementos de duración $\Delta \tau$. De esta forma, la ocupación en el incremento $n+1$ se hallará iterativamente:

$$\theta_T^{n+\frac{1}{m}} = \theta_T^n + \Delta \tau \left[\kappa \theta_L^n (1 - \theta_T^n) - \lambda \theta_T^n \right] \quad (14)$$

El procedimiento que se sigue en el presente trabajo es el siguiente: primero se obtienen las energías de activación mediante el ajuste de la fórmula (4). A continuación, se realiza la simulación numérica mediante elementos finitos implementando las energías de activación obtenidas previamente. Las simulaciones se realizan de manera iterativa mediante un script hasta que los picos de desorción concuerdan con los obtenidos experimentalmente.

Parámetros conocidos:

- $T_0 = 293$ K
- φ (se simulan 2400, 1200 y 800 K/h)
- $2a = 10$ mm

Parámetros teóricos:

- $N_L = 5.1 \times 10^{29}$ sitios/m³ [9]
- $D_{L,0} = 0.15$ mm²/s [12]
- $E_L = E_t = 8.49$ kJ/mol [12]
- $\nu = 10^{13}$ s⁻¹ [9]

La difusividad y energía corresponden a las del de hidrógeno en hierro bcc, calculados por Jiang y Carter [12] mediante primeros principios, mientras que $\nu = 10^{13}$ s⁻¹ es la frecuencia de Debye [9].

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Curvas empíricas

Para todas las velocidades de calentamiento se observan claramente dos picos diferenciados, como puede verse en la figura 3 para velocidades de 2400, 1200 y 800 K/h. La velocidad de desorción será proporcional a la intensidad de la señal detectada por el analizador de hidrógeno, relacionada con la conductividad.

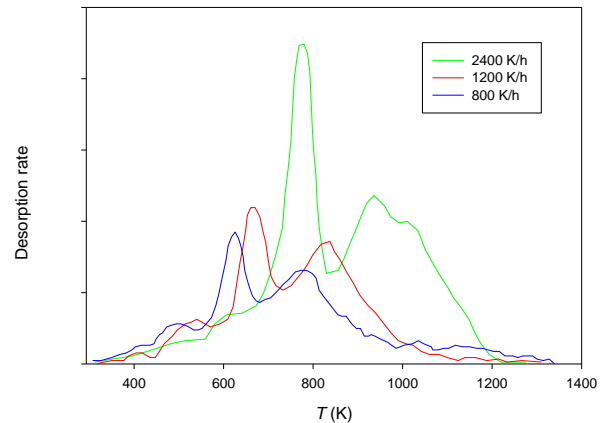


Figura 3. Curvas experimentales para velocidades de 2400, 1200 y 800 K/h.

Por tanto, se toma como primera hipótesis que existen dos tipos de defectos, un defecto de atrape fuerte y uno débil.

4.2. Ajuste mediante (4)

Considerando todos los pares φ , T_p y el ajuste mostrado en la figura 4, se obtienen las energías de escape: $E_{d,1} = 24.8$ kJ/mol y $E_{d,2} = 35.3$ kJ/mol.

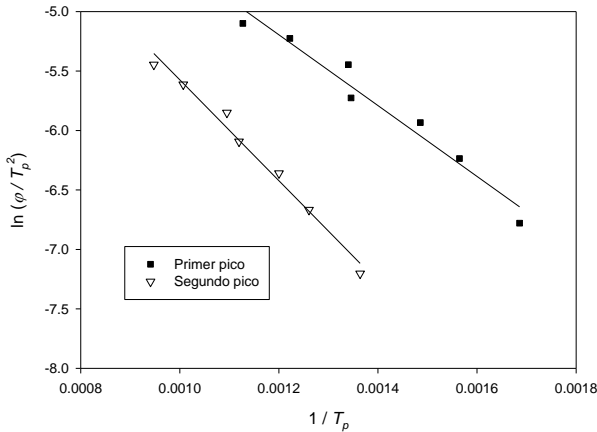


Figura 4. Ajuste de las curvas empíricas.

Sin embargo, como se ha mostrado en la tabla 1, para espesores grandes, como es el caso de las probetas aquí analizadas con $2a = 10$ mm, el ajuste mediante la ecuación (4) tiende a infravalorar las energías de los defectos.

4.3. Simulación FEM

A partir de los resultados experimentales, se reformula el modelo mostrado en el apartado 3.2. incluyendo dos tipos de trampas. Por tanto, el balance de masa incluirá dos términos:

$$\frac{\partial C_L}{\partial t} + \frac{\partial C_{T,1}}{\partial t} + \frac{\partial C_{T,2}}{\partial t} = \nabla \cdot (D_L \nabla C_L) \quad (15)$$

donde se aplicarán para cada tipo de trampa las fórmulas descritas anteriormente, aunque distinguiendo entre $E_{d,1}$ y $E_{d,2}$ y entre $N_{T,1}$ y $N_{T,2}$. Se plantean dos simulaciones:

i) Con las energías $E_{d,1} = 24.8$ kJ/mol y $E_{d,2} = 35.3$ kJ/mol, se analizan distintos valores de densidades de trampas comparando los resultados simulados con los experimentales (Figura 5). Considerando como mejor aproximación el perfil envolvente de las curvas experimentales, y analizando densidades cada 1 mol/m³, se obtiene un valor aproximado para las densidades de $N_{T,1} = 6 \times 10^{25}$ y $N_{T,2} = 6 \times 10^{27}$ trampas/m³.

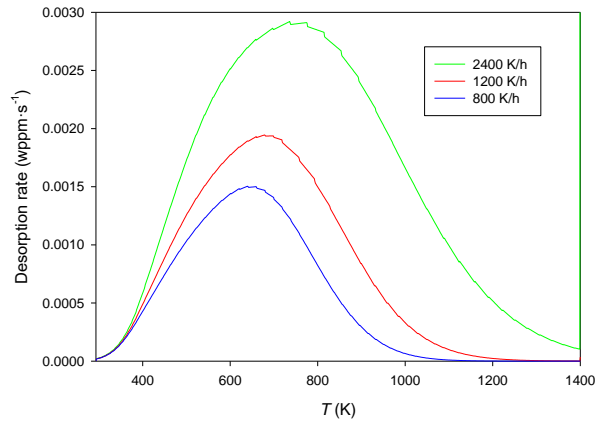


Figura 5. Curvas simuladas para $E_{d,1} = 24.8$ kJ/mol, $E_{d,2} = 35.3$ kJ/mol, $N_{T,1} = 6 \times 10^{25}$ m⁻³ y $N_{T,2} = 6 \times 10^{27}$ m⁻³.

En la simulación se demuestra el efecto hallado experimentalmente de la velocidad de calentamiento: los perfiles de desorción se desplazan a temperaturas mayores e intensidades mayores de desorción cuanto mayor es la rampa de temperaturas. Sin embargo, para ninguno de los valores simulados ha sido posible obtener dos picos separados ya que las energías de activación están demasiado próximas. Además, las densidades tan elevadas implican que no se cumple la suposición previa de $N_T \ll N_L$ lo que parece indicar una subestimación de las energías.

ii) Suponemos que el pico primero está causado por un defecto débil como las dislocaciones; la densidad de dislocaciones para hierro puede variar entre $N_{T,1} = 5 \times 10^{19}$ y 5×10^{25} trampas/m³ [9]. Viendo que el primer pico tiene gran intensidad, se escoge aquí la densidad más alta. El segundo pico se asocia a defectos algo más energéticos como los bordes de grano. En ese caso, Song [7] considera $N_{T,2} = 4.94 \times 10^{24}$ trampas/m³.

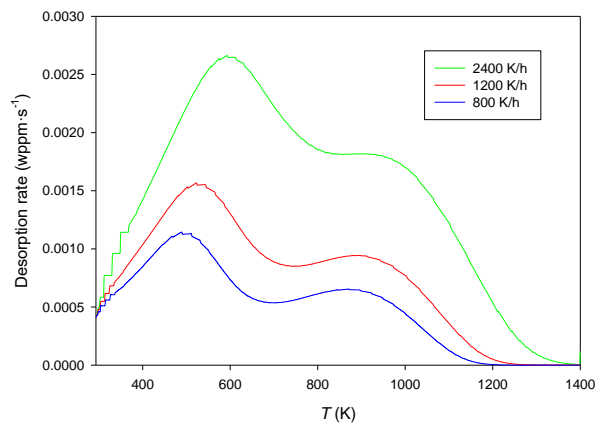


Figura 6. Curvas simuladas para $E_{d,1} = 35$ kJ/mol, $E_{d,2} = 65$ kJ/mol, $N_{T,1} = 5 \times 10^{25}$ m⁻³ y $N_{T,2} = 4.94 \times 10^{24}$ m⁻³.

Analizando resultados para cada 5 kJ/mol, las energías que hacen corresponder mejor los picos simulados (figura 6) con los experimentales son $E_{d,1} = 35$ kJ/mol y $E_{d,2} = 65$ kJ/mol.

5. CONCLUSIONES

Se han presentado dos enfoques de análisis del método de desorción térmica. Las ventajas del enfoque analítico es que permite un ajuste sencillo y la obtención de unas energías de activación asociadas a cada pico. Sin embargo, el resultado es altamente dependiente de la geometría. Además, el ajuste analítico tiende a subestimar las energías de activación y deberá usarse solamente para fines comparativos en probetas del mismo tamaño y mismo material.

Para los resultados experimentales aquí analizados, las simulaciones parecen indicar que las dos energías de escape obtenidas mediante el ajuste analítico son demasiado próximas para que realmente existan dos picos tan diferenciados, como también prevén Turnbull et al. [4]. Sin embargo, ante la falta de datos realistas sobre la densidad de trampas (o incluso coeficientes de difusión que puedan alejarse de los teóricos) es difícil predecir un valor para las energías de atrapamiento.

Como conclusión, las ventajas del modelo basado en la cinética de McNabb y Foster, permitiendo incluir el efecto de la densidad de trampas o de las frecuencias de salto, se convierten en un gran inconveniente a la hora de ajustar resultados experimentales debido a la gran cantidad de parámetros que entran en juego. En futuros trabajos, será necesario, por tanto, un diseño de experimentos y un estudio paramétrico más profundo.

AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer la financiación recibida por la Junta de Castilla y León mediante el proyecto BU053U16.

REFERENCIAS

- [1] Robertson, I. M., Sofronis, P., Nagao, A., Martin, M. L., Wang, S., Gross, D. W., & Nygren, K. E. (2015). Hydrogen embrittlement understood. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 46(6), 2323-2341.
- [2] Turnbull, A. (2015). Perspectives on hydrogen uptake, diffusion and trapping. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40(47), 16961-16970.
- [3] Legrand, E., Oudriss, A., Savall, C., Bouhattate, J., & Feaugas, X. (2015). Towards a better understanding of hydrogen measurements obtained by thermal desorption spectroscopy using FEM modeling. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40(6), 2871-2881.
- [4] Turnbull, A., Hutchings, R. B., & Ferriss, D. H. (1997). Modelling of thermal desorption of hydrogen from metals. *Materials Science and Engineering: A*, 238(2), 317-328.
- [5] Kissinger, H. E. (1957). Reaction kinetics in differential thermal analysis. *Analytical chemistry*, 29(11), 1702-1706.
- [6] Choo, W. Y., & Lee, J. Y. (1982). Thermal analysis of trapped hydrogen in pure iron. *Metallurgical Transactions A*, 13(1), 135-140.
- [7] Song, E. J. (2015). Hydrogen desorption in steels (Doctoral dissertation, PhD dissertation, Graduate Institute of Ferrous Technology, Pohang University of Science and Technology).
- [8] A. McNabb and P. K. Foster, "A new analysis of the diffusion of hydrogen in iron and ferritic steels," *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, vol. 227, pp. 618-626, 1963.
- [9] Krom, A. H., & Bakker, A. D. (2000). Hydrogen trapping models in steel. *Metallurgical and materials transactions B*, 31(6), 1475-1482.
- [10] Díaz, A., Alegre, J. M., & Cuesta, I. I. (2016). Coupled hydrogen diffusion simulation using a heat transfer analogy. *International Journal of Mechanical Sciences*, 115, 360-369.
- [11] Kanayama, H., Ndong-Mefane, S., Ogino, M., & Miresmaeili, R. (2009). Reconsideration of the Hydrogen Diffusion Model Using the McNabb-Foster Formulation. *Memoirs of the Faculty of Engineering, Kyushu University*, 69(4), 149-161.
- [12] Jiang, D. E., & Carter, E. A. (2004). Diffusion of interstitial hydrogen into and through bcc Fe from first principles. *Physical Review B*, 70(6), 064102.