

DETERMINACIÓN DE PARÁMETROS DE DIFUSIÓN Y APRISIONAMIENTO DE HIDRÓGENO EN UN ACERO PARA GASODUCTOS

P. Castaño Rivera⁽¹⁾, V.P. Ramunni⁽²⁾ y P. Bruzzoni⁽³⁾

(1) Universidad de San Martín, Instituto de Tecnología Jorge Sabato, ARGENTINA.

(2) Consejo Nacional de Investigación Científica y Tecnológica, ARGENTINA.

(3) Comisión Nacional de Energía Atómica, ARGENTINA.

E-mail: pcastanio@cnea.gov.ar

RESUMEN

Con la posible implementación tecnológica de los combustibles híbridos de “hidrógeno-gas natural”, se han venido evaluando los medios a través de los cuales se podrían transportar en forma masiva estos combustibles. El empleo de los gasoductos existentes ha llegado a ser considerado para tal fin. Sin embargo, el hidrógeno podría generar efectos nocivos sobre las propiedades mecánicas de los materiales con los que se fabrican estos gasoductos. Por este motivo es necesario evaluar esos efectos. En este trabajo se estudió la difusión y el aprisionamiento del hidrógeno en los defectos presentes en la microestructura de un caño sin costura de acero API 5L X60, fabricado por una industria nacional Argentina y utilizado en las tuberías de los sistemas de conducción de gas o petróleo. El aprisionamiento de hidrógeno se encuentra íntimamente relacionado con el deterioro de las propiedades mecánicas o la falla en servicio de los aceros. El estudio se realizó usando la técnica de permeación de hidrógeno con carga en fase gaseosa y detección electroquímica. El material se estudió en dos condiciones metalúrgicas diferentes: la primera es la condición de recepción, denominada aquí “As Received” y la segunda condición es la del material deformado plásticamente. La deformación se alcanzó por laminación en frío, con una reducción de espesor del 2,12 %. Los transitorios de difusión de hidrógeno experimentales se compararon con transitorios simulados sobre la base de un modelo de difusión y aprisionamiento por trampas. El modelo usado contempla la posibilidad de hasta dos tipos de trampas, diferenciados por la energía libre de aprisionamiento y supone la existencia de equilibrio local entre el hidrógeno que difunde y el hidrógeno aprisionado. Mediante un procedimiento de ajuste por cuadrados mínimos no lineales se obtuvieron los parámetros del modelo correspondientes a la aproximación óptima del transitorio simulado en relación al experimental. Estos parámetros son: el coeficiente de difusión aparente (D), la densidad de sitios trampa (N) y la energía libre de aprisionamiento (ΔG). Los transitorios de permeación resultaron mucho más lentos en el acero deformado en frío que en el acero “As Received”, indicando un mayor aprisionamiento de hidrógeno en el primer caso. Los parámetros calculados a partir de un modelo teórico indicaron la presencia de trampas de alta y baja energía, en ambas condiciones, siendo mayor la densidad de éstas para el acero laminado en frío.

Tópico 2: Materiales Metálicos

Palabras Clave: Difusión, aprisionamiento, acero, trampas.

1. INTRODUCCIÓN

Los aceros especificados en la norma API (American Petroleum Institute), se emplean principalmente en tuberías de conducción de petróleo o gas natural y en general se caracterizan por tener buenas propiedades de resistencia mecánica, soldabilidad y tenacidad a la fractura [1]. Sin embargo, estos materiales son susceptibles de sufrir algún tipo de daño por hidrógeno. Un tipo de daño es el fenómeno de *Fragilización asistida por Hidrógeno*, en el cual el material que se encuentra en servicio falla inesperadamente soportando cargas de magnitudes mucho menores que la magnitud de carga máxima para la cual fue diseñado. Varias investigaciones

sobre difusión de hidrógeno han sido orientadas al estudio de este fenómeno, a partir de las cuales se ha concluido que los aceros ferríticos y martensíticos poseen heterogeneidades microestructurales denominadas *trampas* en las que el hidrógeno atómico puede quedar atrapado cuando difunde a través de la red cristalina del material. Estas heterogeneidades pueden ser dislocaciones, interfases, vacancias, átomos de impurezas o cualquier defecto de la red. Darken y Smith [2] sugirieron por primera vez que la difusión de hidrógeno es afectada por la presencia de trampas que podrían resultar de la deformación plástica de los aceros laminados en frío. El fenómeno de *aprisionamiento* provoca un retraso en la difusión del hidrógeno en el material, con lo cual el coeficiente de difusión aparente (D) resulta ser menor que el coeficiente de difusión (D_L) correspondiente a una red perfecta de hierro bcc. La magnitud de este retraso dependerá tanto de la densidad de sitios trampa (N) como de la energía libre de aprisionamiento (ΔG). Estos parámetros pueden ser obtenidos mediante el ajuste de curvas teóricas a curvas experimentales de densidad de corriente i [A/cm^2] versus tiempo t [s] y que se obtienen a partir de ensayos de permeación de hidrógeno con detección electroquímica.

En términos generales, el software que se utiliza para obtener los transitorios teóricos se basa en métodos numéricos que resuelven las ecuaciones diferenciales planteadas en el modelo de McNabb y Foster [3]. En este modelo se asume la presencia de un solo tipo de trampa y además se definen dos constantes cinéticas para el *aprisionamiento* y la *liberación* del hidrógeno, denominadas k y p respectivamente. También se considera que las trampas son saturables, es decir, que sólo pueden acomodar un átomo de hidrógeno gaseoso; de esta manera la concentración de saturación de hidrógeno es igual a la densidad de sitios trampa [4].

En 1970, Oriani [5] simplificó el modelo propuesto por McNabb y Foster, suponiendo que las velocidades de aprisionamiento o liberación son suficientemente grandes en comparación con la velocidad del proceso de difusión. Lo anterior implica que cada punto del sistema de difusión se encuentra en equilibrio local y la concentración de hidrógeno en las trampas es una función de la concentración de hidrógeno en los sitios normales de la red, es decir en los sitios intersticiales.

En la literatura [4,6,7] se encuentran algunos trabajos que resuelven las ecuaciones del modelo de MacNabb y Foster por medio de métodos numéricos. De esta manera, se simulan los transitorios de permeación de hidrógeno teóricos fijando los valores para los siguientes parámetros: D , k , p y N . Lin y Johnson [4] simulaban transitorios de permeación de hidrógeno experimentales, también a partir de un método que resuelve numéricamente las ecuaciones del modelo de MacNabb y Foster. En este caso el material que estudiaron fue un acero laminado en frío.

En el trabajo de Ramunni y colaboradores [7], se obtuvieron parámetros de aprisionamiento para un acero con diferentes microestructuras, en las cuales la morfología de la cementita era diferente según el tratamiento térmico realizado.

El objetivo de este trabajo fue determinar los parámetros de difusión D , N y ΔG para un acero API 5L X60 en dos condiciones: tal cual fue entregado por el fabricante y que indicamos como *As Received* (AR) y laminado en frío (LF), con un 2,12 % de deformación, siendo ésta la reducción de espesor.

A partir de algunas consideraciones teóricas no desarrolladas en este trabajo, se determinaron los ensayos de permeación para los cuales las energías libres de aprisionamiento ΔG se encontraban en el intervalo de 30 a 70 kJ/mol. En este intervalo de energías consideramos que se encuentran las trampas de “alta energía”. Las trampas de baja energía o “débiles” ($|\Delta G_d| \leq 30$ kJ/mol) producen una reducción del coeficiente de difusión aparente, pero en este caso los parámetros ΔG y N no pueden ser determinados con un experimento a una única temperatura. Las trampas con ΔG por encima de 70 kJ/mol son en la práctica consideradas como trampas irreversibles.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

El material estudiado proviene de un caño sin costura de un acero API 5L X60. La composición química de este acero se presenta en la tabla 1.

Tabla 1. Composición Química del acero API 5L X60

ELEMENTOS (W %)												
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

En un trabajo previo [8] se caracterizó la microestructura y se investigaron las inclusiones no metálicas en la condición AR. La microestructura es martensita revenida, típica de un acero templado y revenido. Se encontraron sitios de inclusiones no metálicas que contenían principalmente Ca, S, Al, Mn y Ti.

La condición “Laminado en Frío” (LF) se obtuvo fabricando un paralelepípedo cuyas caras fueron rectificadas; seguidamente el paralelepípedo fue laminado en frío y en varias pasadas, en la dirección de su longitud mayor, hasta obtener el espesor final requerido. Se calculó el porcentaje de deformación (% e) según la ecuación: $\% e = (E_i - E_f)/E_f$, en donde E_i y E_f corresponden al espesor del paralelepípedo antes y después de la laminación. Dicha deformación fue del 2,12 %.

Las muestras del material, a las que llamamos *membranas de permeación* son discos de 35 mm de diámetro. Para el material en la condición AR el espesor de la membrana fue de 1,57 mm y para el material LF el espesor de la membrana fue de 3,39 mm. Ambas caras de la membrana fueron pulidas con papel de carburo de silicio hasta número de malla 600. A continuación se las sometió a un electropulido en una solución de HClO₄ 10% en Butil Cellosolve y a una temperatura inferior a 5 °C, con el fin de eliminar la deformación generada durante el pulido mecánico. Finalmente, sobre ambas caras de la membrana se depositó electroquímicamente una película de paladio de aproximadamente 10 nm de espesor.

Los ensayos de permeación de hidrógeno se realizaron en una celda similar a la empleada por Devanathan y Stachurski [9]. En esta celda, la membrana de permeación es ubicada entre dos compartimentos. El flujo de hidrógeno gaseoso se suministra por el compartimento de generación y entra en contacto con una de las caras de la membrana a la cual designamos como la superficie de entrada. El hidrógeno en forma atómica atraviesa el espesor de la membrana y llega a la cara opuesta de ésta, la cual designamos como superficie de salida y que se encuentra del lado del compartimento de detección. Este segundo compartimento es una celda electroquímica, la cual contiene una solución de NaOH 0,1M, desaireada con nitrógeno y que actúa como un electrolito. En este compartimento también hay un electrodo de referencia de Pd/H₂ y un contraelectrodo de Platino mientras que la superficie de salida de la membrana actúa como electrodo de trabajo. La membrana se polarizó a +0,97 V respecto del potencial de equilibrio H⁺/H₂ (Potencial del Electrodo Reversible de Hidrógeno, ERH), de manera de asegurar la oxidación completa del hidrógeno emergente. Consecuentemente, el flujo de hidrógeno detectado es medido como su equivalente farádico i_H [A/cm²] y monitoreado con respecto al tiempo t [s], de lo cual resultan las curvas experimentales de i_H versus t . A este tipo de curvas es lo que hemos llamado *transitorios de permeación*. Cuando se suministra el hidrógeno por el compartimento de generación se obtienen los *transitorios crecientes* y cuando se corta este flujo y se suministra aire se obtienen los *transitorios decrecientes o de desgasado*.

Para todas las membranas los ensayos se hicieron consecutivamente a 30°C, 50°C y 70°C. El ensayo a 30°C siempre se repitió antes de continuar con el de 50°C, para reconocer la presencia de trampas de mayor energía.

3. FUNDAMENTACIÓN TEÓRICA Y CÁLCULOS

El cálculo numérico que se realizó en este trabajo consistió en desarrollar la ecuación diferencial de la difusión que corresponde a la segunda ley de Fick, contemplando el caso en el que la fracción de sitios trampa ocupados por hidrógeno (θ_x) no puede ser despreciada respecto de la unidad. Esto llevó a que la ecuación diferencial resultante no tuviese solución analítica, por ende fue resuelta por el método numérico de las diferencias finitas.

En el desarrollo del método se consideró que la membrana de permeación tiene un espesor L dividido en M capas, cada una con un espesor L/M . En cada capa se planteó un balance de hidrógeno teniendo en cuenta el intercambio por difusión con las capas adyacentes y la acumulación de hidrógeno tanto en los sitios trampas como en los intersticios normales de la red. El cálculo se repitió incrementando el tiempo en sucesivos pasos en una magnitud Δt apropiada para que el sistema permaneciese estable. El software que se empleó, fue desarrollado en un trabajo previo por Bruzzoni [10]. La ecuación diferencial a resolver es similar a la planteada por McNabb y Foster [3] y resulta de un balance de un elemento de volumen que intercambia hidrógeno con su entorno por difusión y acumula hidrógeno ya sea en sitios trampa o en intersticios normales de la red, simplificada para el caso de difusión unidireccional por la siguiente ecuación:

$$\frac{d}{dt} \left(c + \sum N_i \theta_i \right) = D \frac{d^2 c}{dx^2} \quad (1)$$

En donde t es el tiempo [s], N_i la densidad de sitios trampa de alta energía del tipo i [mol/cm³], caracterizados por una energía libre de aprisionamiento, θ_i la fracción ocupada de trampas de alta energía del tipo i y x la coordenada en la dirección normal a la membrana de permeación. Los parámetros c [mol/cm³] y D [cm²/s] son la concentración de hidrógeno y el coeficiente de difusión aparente respectivamente; el significado exacto de éstos se discute luego. A diferencia del software de Ramunni y colaboradores [7], el software empleado en este trabajo se restringe al caso del equilibrio local. De acuerdo a la hipótesis del equilibrio local, para cada tipo de trampa se cumple con $K_i = \theta_i / [c_L(1-\theta_i)]$, donde $K_i = e^{-\Delta G_i/RT}$ es la constante de equilibrio para la reacción de aprisionamiento en trampas tipo i , c_L es la concentración de hidrógeno en intersticios normales de la red ferrítica, R es la constante universal de los gases y T la temperatura absoluta.

Para trampas de baja energía o débiles ($|\Delta G_d| \leq 30$ kJ/mol) la fracción de sitios trampa ocupados puede considerarse despreciable frente a la unidad; de esta manera bajo la hipótesis del equilibrio local hay una relación de proporcionalidad entre c_L y θ_d dada por $\theta_d = K_d c_L$. Puede demostrarse [5] que en este caso el transitorio de permeación es idéntico al de un sistema de difusión sin trampas, con un coeficiente de difusión aparente D y una concentración de hidrógeno c . En la siguiente ecuación se define D como:

$$D = \frac{D_L}{1 + K_d N_d} \quad (2)$$

En donde N_d [mol/cm³] es la densidad de trampas débiles y $K_d = e^{-\Delta G_d/RT}$. Por su parte c está definida por $c = c_L (1 + \theta_d N_d)$. La consistencia del software empleado en este trabajo fue comparado y probado con el software de Ramunni y colaboradores [7], teniendo en cuenta que $K_i = k_i / p_i$, a su vez k_i y p_i son las constantes cinéticas planteadas por MacNabb y Foster.

Los transitorios teóricos de permeación se calcularon considerando $M = 40$ y la presencia de hasta dos tipos de trampas de alta energía. Se eligieron condiciones de contorno apropiadas de acuerdo al tipo de transitorio (creciente o decreciente).

En el software eran ingresados los valores del espesor de la membrana, de la temperatura del transitorio, de la densidad de corriente neta de hidrógeno en estado estacionario i_{ee} [A/cm²] y valores iniciales de los siguientes parámetros de difusión y aprisionamiento: D , N_1 , N_2 , ΔG_1 y ΔG_2 , que se iban modificando a partir de los sucesivos ajustes, con el fin de obtener el mínimo error. El error del ajuste se definió como el error cuadrático medio del transitorio calculado respecto del transitorio experimental y es expresado como porcentaje respecto de i_{ee} .

4. RESULTADOS

En las figuras 1, 2 y 3 se presentan los transitorios crecientes de permeación de hidrógeno obtenidos experimentalmente en forma de gráficos de densidad de corriente neta de hidrógeno en función del tiempo, para las condiciones AR y LF. En estas figuras también se representaron las curvas teóricas calculadas con los parámetros que resultaron del mejor ajuste, los cuales se eligieron con la única restricción de que las energías libres de aprisionamiento estuvieran comprendidas en el intervalo de 30 a 70 kJ/mol.

El segundo transitorio creciente a 30°C para el material AR no fue representado porque coincidió con el primero a dicha temperatura. A diferencia del material sin deformar, los transitorios crecientes de permeación a 30°C para la muestra LF no coincidieron. Como se observa en la figura 1. B), en el primer transitorio creciente la detección de hidrógeno presentó un mayor tiempo de desarrollo en comparación con el segundo. En cambio los transitorios decrecientes a 30°C para el material LF sí coincidieron.

Es importante mencionar que para los transitorios decrecientes las curvas teóricas calculadas no correspondieron a un ajuste sino a una simulación, es decir que fueron calculados con los parámetros de difusión y aprisionamiento obtenidos del transitorio creciente a la misma temperatura; para la temperatura de 30°C, a la cual se registraron dos transitorios crecientes, se usaron los parámetros correspondientes al segundo de éstos.

Los parámetros de difusión y aprisionamiento de los transitorios de permeación crecientes y decrecientes, y el error resultante de los ajustes se indican en las tablas 2 y 3.

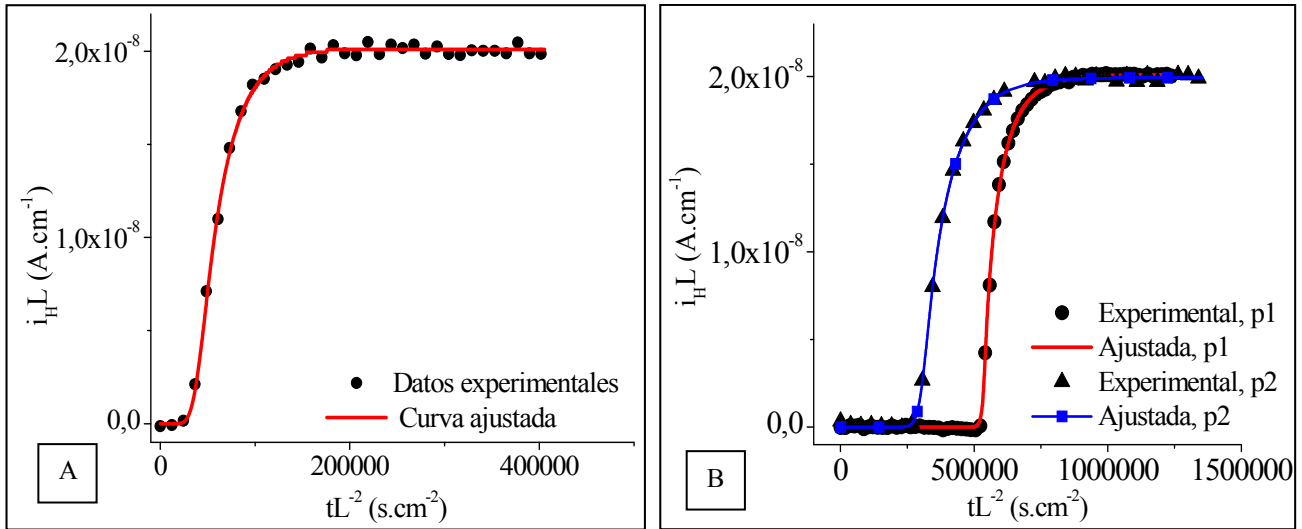


Figura 1. Transitorios crecientes de permeación a 30°C. A) Material *As Received*. B) Material laminado en frío, siendo p1 la primera permeación y p2 la segunda.

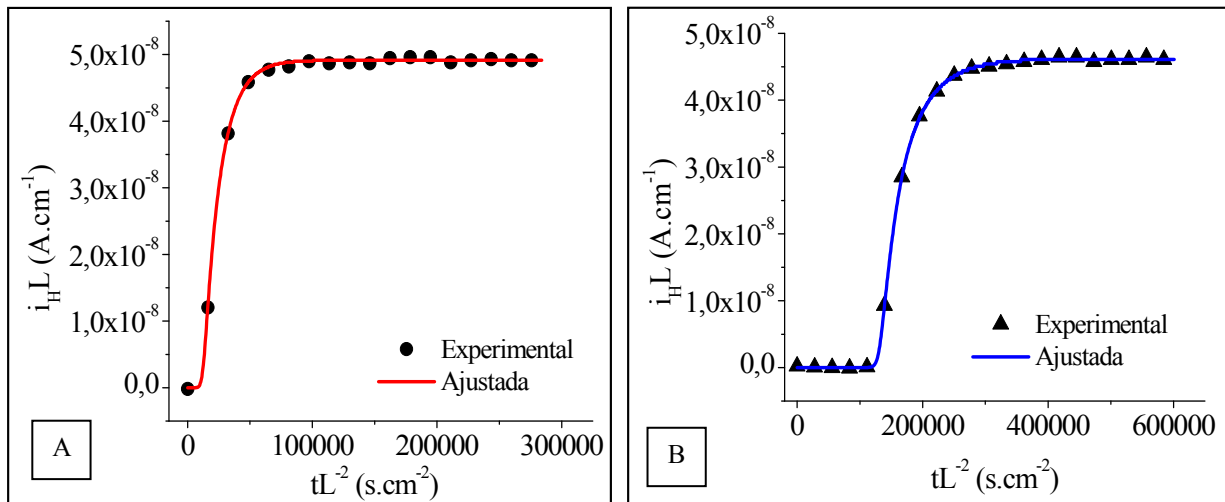


Figura 2. Transitorios crecientes de permeación a 50°C. A) Material *As Received*. B) Material laminado en frío.

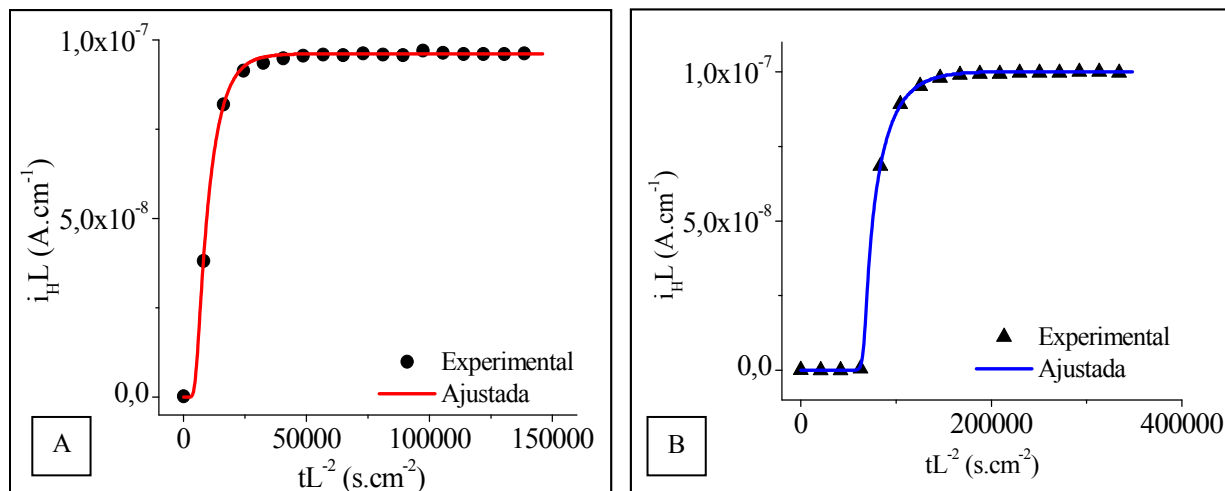


Figura 3. Transitorios crecientes de permeación a 70°C. A) Material *As Received*. B) Material laminado en frío.

Tabla 2. Parámetros de difusión y aprisionamiento para el material *As Received*.

TRANSITORIOS CRECIENTES					
Temperatura (°C)	D (cm ² /s)	i_{ee} (A/cm ²)	ΔG (kJ/mol)	N (mol/cm ³)	Error (%)
30	4,06E-06	1,28E-07	-56,4	1,42E-08	1,18
30	4,27E-06	1,28E-07	-56,3	1,45E-08	1,26
50	7,53E-06	3,13E-07	-60,9	4,24E-09	0,87
70	1,73E-05	6,12E-07	-62,4	3,08E-09	0,58
TRANSITORIOS DECRECIENTES					
Temperatura (°C)	D (cm ² /s)	i_{ee} (A/cm ²)	ΔG (kJ/mol)	N (mol/cm ³)	Error (%)
30	4,27E-06	1,28E-07	-56,3	1,45E-08	1,76
30	4,27E-06	1,28E-07	-56,3	1,45E-08	2,23
50	7,53E-06	3,13E-07	-60,9	4,24E-09	2,44
70	1,73E-05	6,12E-07	-62,4	3,08E-09	1,62

Tabla 3. Parámetros de difusión y aprisionamiento para el material Laminado en frío.

TRANSITORIOS CRECIENTES							
Temperatura (°C)	D (cm ² /s)	i_{ee} (A/cm ²)	ΔG_1 (kJ/mol)	N_1 (mol/cm ³)	ΔG_2 (kJ/mol)	N_2 (mol/cm ³)	Error (%)
30	1,55E-06	5,93E-08	-58,7	1,84E-07	-69,3	5,43E-08	0,59
30	1,60E-06	5,88E-08	-54,1	1,36E-07	-61,6	5,35E-08	0,61
50	2,48E-06	1,36E-07	-59,7	1,04E-07	-68,4	1,63E-08	0,35
70	5,50E-06	2,95E-07	-59,5	9,51E-08	-68,5	4,15E-08	0,36
TRANSITORIOS DECRECIENTES							
Temperatura (°C)	D (cm ² /s)	i_{ee} (A/cm ²)	ΔG_1 (kJ/mol)	N_1 (mol/cm ³)	ΔG_2 (kJ/mol)	N_2 (mol/cm ³)	Error (%)
30	1,60E-06	5,88E-08	-54,1	1,36E-07	-61,6	5,35E-08	2,34
30	1,60E-06	5,88E-08	-54,1	1,36E-07	-61,6	5,35E-08	2,08
50	2,48E-06	1,36E-07	-59,7	1,04E-07	-68,4	1,63E-08	0,96
70	5,50E-06	2,95E-07	-59,5	9,51E-08	-68,5	4,15E-08	1,05

5. DISCUSIÓN

Los transitorios crecientes de permeación calculados con los parámetros ajustados mostraron una muy buena aproximación en relación a los transitorios experimentales. Esto se puede observar en las figuras 1, 2 y 3. Sin embargo, los valores obtenidos para las densidades de trampas y energías libres de aprisionamiento N_1 , N_2 , ΔG_1 y ΔG_2 no son independientes de la temperatura, como se podría esperar *a priori*. Los transitorios decrecientes (no representados) se simularon con los mismos parámetros obtenidos de los transitorios crecientes, alcanzando una aproximación aceptable a los transitorios experimentales. Las figuras 1, 2 y 3 también muestran el efecto de la deformación plástica sobre la difusión y el atrapamiento del hidrógeno. Los transitorios crecientes de permeación son más lentos en la condición LF que en la condición AR. De acuerdo a los parámetros obtenidos, este comportamiento se debería a cambios microestructurales producidos por la deformación en frío y que se manifiestan en: (I) el aumento de densidad de trampas débiles, lo cual se refleja en una disminución del coeficiente de difusión aparente D ; este efecto se discute posteriormente con mayor detalle; (II) el aumento de la densidad de las trampas del tipo 1 ($|\Delta G_1| \approx 54$ a 62 kJ/mol), cuya densidad N_1 está comprendida entre $0,3 \times 10^{-8}$ y $1,4 \times 10^{-8}$ mol/cm³ en el material AR y es incrementada en un factor comprendido entre 4 y 12 en el material LF; (III) la aparición de trampas de alta energía del tipo 2 ($|\Delta G_2| \approx 62$ a 69 kJ/mol) con una densidad N_2 comprendida entre $1,5 \times 10^{-8}$ y 5×10^{-8} mol/cm³.

La densidad de corriente de hidrógeno en el estado estacionario i_{ee} a una misma temperatura es prácticamente la misma tanto para el material deformado como para el material sin deformar. En otras investigaciones [11], se ha

indicado este mismo efecto para hierro y aceros deformados plásticamente. La independencia del flujo de hidrógeno en el estado estacionario en relación a la deformación de la red cristalina del material es indicio del cumplimiento del equilibrio local de Oriani [4]. En la figura 1. B), se muestra cómo el primer transitorio creciente de permeación a 30°C en el material LF se encuentra retrasado en relación al segundo, lo que no ocurrió con el material AR. La hipótesis que se podría plantear para explicar este efecto, es que durante el primer transitorio a 30°C el hidrógeno queda atrapado en sitios de alta energía creados por la deformación plástica; de esta manera al realizar el segundo transitorio estos sitios no tendrían que ser llenados y el hidrógeno difundiría más rápidamente por la red cristalina. Los datos de la tabla 3 indican un valor de $|\Delta G_2|$ de 69,3 kJ/mol para el primer transitorio creciente a 30°C y de 61,6 kJ/mol para el segundo. Parece claro entonces que las trampas con $|\Delta G| = 69,3$ kJ/mol no se detectan en el segundo transitorio porque no alcanzaron a liberar el hidrógeno durante el desgasado (transitorio decreciente) posterior al primer transitorio creciente.

Finalmente, se expone a continuación un análisis en relación con la presencia de trampas débiles en las dos condiciones estudiadas. El software que se empleó en este trabajo para el ajuste de los transitorios de permeación, considera un valor arbitrario de D , que se ajustó con el objetivo de obtener errores cada vez más bajos. El parámetro D es un coeficiente de difusión aparente que se interpreta en este trabajo como el correspondiente a la red cristalina sujeta al efecto de trampas débiles, de acuerdo a la ecuación (1). Por otra parte, el coeficiente de difusión $D_L / \text{cm}^2 \text{s}^{-1} = 5,12 \times 10^{-4} e^{-(4,15 \text{ kJ/mol})/RT}$ [12], corresponde a la red cristalina de un material ideal libre de defectos, en el cual el hidrógeno atómico difunde sin quedar atrapado. Por ende siempre D será menor que D_L . Consecuentemente, los parámetros obtenidos de los ajustes para ΔG y N , e indicados en las tablas 2 y 3, no consideran las trampas débiles que se encuentran implícitas en D . Para caracterizar las trampas débiles no es posible usar un transitorio de permeación a una única temperatura, ya que en la ecuación (1) interviene el producto $N_d \times K_d$, pero no ambos parámetros por separado; en cambio, es necesario estudiar la dependencia de D con la temperatura. A partir de la ecuación (3) puede obtenerse una expresión para la constante de equilibrio:

$$\ln K_d = \ln N_d - \ln \left(\frac{D_L}{D} - 1 \right) \quad (3)$$

En la figura 4 se ha representado el parámetro $(D_L/D - 1)$ en un gráfico tipo Arrhenius, siendo D los valores que se obtuvieron en los ajustes para los transitorios crecientes a las temperaturas de 30°C, 50°C y 70°C.

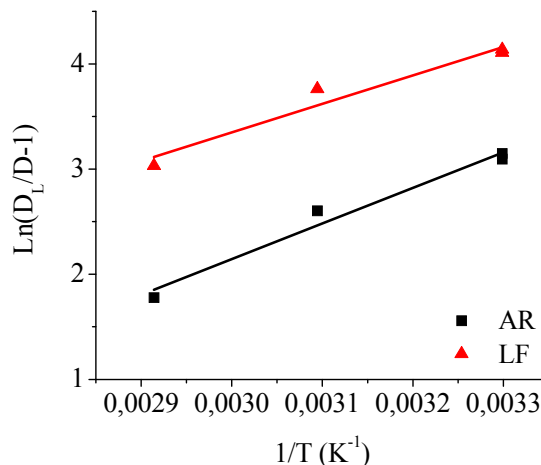


Figura 4. Gráfico tipo Arrhenius, para las dos condiciones del material estudiadas.

Usando la relación termodinámica $d \ln K_d / dt = -\Delta H_d / RT^2$, puede obtenerse la entalpía de aprisionamiento ΔH_d mediante una regresión lineal de los datos representados en la figura 4. De esta manera se obtuvieron $\Delta H_d = -28,1$ kJ/mol para la condición AR y $\Delta H_d = -22,6$ kJ/mol para la condición LF. Suponiendo en primera aproximación que la entropía de aprisionamiento es despreciable, entonces $\Delta G_d \approx \Delta H_d$ y con la ordenada al

origen de la regresión se obtuvieron $N_d = 3,32 \times 10^{-4}$ mol/cm³ para la condición AR y $N_d = 8,32 \times 10^{-3}$ mol/cm³ para la condición LF. Los valores $|\Delta G_d|$ obtenidos son bajos, típicos de trampas débiles. La diferencia entre las trampas débiles presentes en la condición LF y en la condición AR radica fundamentalmente en la densidad de éstas, siendo unas 25 veces mayor para la condición LF.

Si bien escapa al alcance de este trabajo encontrar una relación clara y definida entre las trampas detectadas y la microestructura, pueden proponerse algunas conjeturas. Las trampas de alta energía podrían estar asociadas a las dislocaciones, cuya densidad aumenta como consecuencia de la deformación en frío. Las trampas débiles, de muy alta densidad, podrían estar asociadas a campos de tensiones en torno a las dislocaciones.

6. CONCLUSIONES

El aprisionamiento del hidrógeno en el acero API 5L X60, tanto en la condición AR como laminado en frío, puede describirse muy bien con un modelo de equilibrio local que involucra trampas débiles y hasta dos tipos de trampas de alta energía. Para el material en la condición AR, se logra un buen ajuste del modelo a los datos experimentales considerando un solo tipo de trampa de alta energía. Para el material en la condición LF, a fin de lograr un buen ajuste es conveniente discriminar dos tipos de trampas de alta energía (tipo 1 y tipo 2). Las trampas tipo 1 son de energía similar a las observadas en la condición AR. Las trampas tipo 2 son de energía levemente mayor.

Ambas condiciones AR y LF presentaron una alta densidad de trampas débiles. La densidad de trampas (tanto débiles como de alta energía) es notablemente mayor en la condición LF que en la AR. El material en la condición LF posee también trampas de alta energía que no alcanzan a liberar el hidrógeno durante períodos prolongados de desgasado a 30°C.

La deformación plástica genera sitios de aprisionamiento para el hidrógeno de alta energía y de baja energía, que podrían relacionarse con las dislocaciones creadas y los campos de tensiones en torno a éstas, respectivamente.

REFERENCIAS

1. D.T. Llewellyn and R.C. Hudd, "Steels: Metallurgy and Applications"; 1998, Ed. Butterworth-Heinemann, Oxford, p. 187-195.
2. L. S. Darken and R. P. Smith, Corrosion, 5 (1949), p. 1.
3. McNabb. A and Foster P. K, "A New Analysis of the Diffusion of Hydrogen in Iron and Ferritic Steels"; Transactions of the metallurgical society of AIME, Vol. 227 (1963), p. 618-626.
4. H.H. Johnson and R.W. Lin, "Hydrogen and deuterium trapping in iron"; 1981, Bernstein IM, Thompson AW editors, Hydrogen effects in metals, Metallurgical Society of AIME, p. 3-25.
5. R.A. Oriani, "The diffusion and trapping of hydrogen in steel"; Acta Metallurgica, Vol. 18 (1970), p. 147-157.
6. P.G Thomas and E.J. Stern, "Efficient numerical modeling of hydrogen diffusion with trapping"; Journal of Materials Science, Vol. 16 (1981), p. 3122-3130.
7. V.P. Ramunni, T.D.P. Coelho and P.E.V. de Miranda, "Interaction of Hydrogen with the microstructure of low carbon-steel"; Materials Science and Engineering A, (2006), p. 504-514.
8. P. Castaño Rivera y P. Bruzzoni, "Interacción Hidrógeno-Metal en un acero para gasoductos"; Memorias 3^{er} Congreso Nacional y 2^o Congreso Iberoamericano de Hidrógeno y Fuentes Sustentables de Energía, 2009.
9. M.A.V Devanathan and Z. Stachurski, "The absorption and diffusion of electrolytic Hydrogen in palladium"; Proc. Roy. Soc, A 270 (1962), p. 90-102.
10. P. Bruzzoni, "Efectos de Superficie en la difusión de hidrógeno en hierro y aleaciones ferrosas"; Tesis Doctoral, Universidad Nacional de Buenos Aires, 2003.
11. W. Dietzel, M. Pfuff and G.G. Juilfs, "Hydrogen permeation in plastically deformed steel membranes"; Physicochemical Mechanics of Materials, N°1 (2006), p. 1-5.
12. E. Riecke, K. Bohnenkamp, "Über den Einfluß von Gitterstörstellen in Eisen auf die Wasserstoffdiffusion"; Zeitschrift für Metallkunde, 75 (1984) p. 76-81.