

ANALISIS DE LAS ECUACIONES DE PERMEACION CON UN SOLO TIPO DE TRAMPAS IRREVERSIBLES

J. A. Kovacs, A. Denis y E. A. García

Departamento Materiales, Comisión Nacional de Energía Atómica,
Avda. del Libertador 8250, 1429 Buenos Aires

La literatura relacionada con hidrógeno en aceros contiene suficiente evidencia para invalidar el análisis de la permanencia de hidrógeno como un fenómeno simple de difusión. Una descripción más adecuada supone que los átomos de hidrógeno se mueven al azar de acuerdo con la primera ley de Fick pero que la red contiene ciertos sitios llamados trampas donde son capturados o demorados. Esto se expresa con una modificación de la segunda ley de Fick y con otra ecuación diferencial de primer orden que describe la población de hidrógeno atrapado¹. Este sistema de ecuaciones diferenciales no lineales admite solución analítica en ciertos casos particulares, algunos de los cuales se encuentran en la literatura. En este trabajo se resuelven dichas ecuaciones numéricamente y se dan las soluciones analíticas en algunos casos interesantes. Para describir las trampas se introducen dos parámetros: uno de ellos (a) mide la máxima concentración de hidrógeno capaz de saturar las trampas y el otro (b), la velocidad a la que se produce el atrapamiento. Se hace un estudio paramétrico del flujo de permeación en función de a y b. Con esto se intenta dar al investigador experimental una herramienta que le permita, a partir de las curvas de permeación medidas en el laboratorio, obtener los parámetros a y b que caracteriza a las trampas.

EL MODELO

Las hipótesis del modelo son: a) las trampas están distribuidas uniformemente en la microestructura, b) la velocidad de captura es proporcional a la concentración de átomos difundentes y a la fracción de sitios vacantes, c) la densidad de trampas es suficientemente baja respecto a la de sitios normales de la red para que la sección eficaz de difusión no se vea modificada por la presencia de hidrógeno atrapado, d) los átomos difundentes y atrapados no interactúan entre sí.

Si C_L es la concentración de átomos difundentes, C_A la de atrapados, C la concentración total, C_1 la concentración en la cara de entrada, C_T la máxima concentración de hidrógeno atrapado, L el espesor de la muestra y D el coeficiente de difusión de hidrógeno, las ecuaciones diferenciales que surgen de lo anterior, escritas en términos de las variables adimensionales $u = C_L / C_1$, $w = C_A / C_1$, $v = u + w$, $\xi = x / L$ y $\tau = Dt / L^2$ son:

$$\frac{\partial v}{\partial \tau} = \frac{\partial u}{\partial \tau} + \frac{\partial w}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 u}{\partial \xi^2} \quad (1)$$

$$\frac{\partial w}{\partial \tau} = \beta u \left(1 - \frac{w}{\alpha}\right) \quad (2)$$

donde $\alpha = C_T / C_1$, $\beta = kC_T L^2 / D$, k es la probabilidad de captura. Las condiciones de contorno son:

$$\begin{array}{llll} u(\xi, 0) = 0 & \text{y} & w(\xi, 0) = 0 & \text{para } \xi > 0 \\ u(0, \tau) = 1 & \text{y} & u(1, \tau) = 0 & \text{para } \tau > 0 \end{array}$$

De (1) y (2) se obtiene²:

$$w = \alpha \left[1 - \exp\left(-\frac{\beta}{\alpha} \int_0^\tau u \, d\tau\right) \right] \quad (3)$$

$$\frac{\partial u}{\partial \tau} + \beta u \exp\left(-\frac{\beta}{\alpha} \int_0^\tau u \, d\tau\right) = \frac{\partial^2 u}{\partial \xi^2} \quad (4)$$

El flujo en la cara de salida está dado por:

$$f = -\partial u / \partial \xi \big|_{\xi=1}$$

y la cantidad total de difundente que atraviesa la membrana en τ es:

$$q = \int_0^\tau \frac{\partial u}{\partial \xi} \big|_{\xi=1} \, d\tau$$

Para comprender mejor el comportamiento de u y w durante la carga analizamos ciertos casos límites, para los que se encuentra solución analítica. En el estado estacionario tenemos $\partial u / \partial \tau = 0$ y $\partial w / \partial \tau = 0$. De (1), que se transforma en $\partial^2 u / \partial \xi^2 = 0$, y usando las condiciones de contorno, resulta $\partial u / \partial \xi = -1$. O sea, u es una recta en función de ξ . De (2) se obtiene $w = \alpha$, que significa que todas las trampas están saturadas, excepto aquellas en $\xi = 1$, ya que en ese punto las concentraciones de hidrógeno difundente y atrapado son siempre nulas. Se concluye además que $0 \leq w \leq \alpha$ para $0 \leq \tau \leq \infty$.

El caso del material sin trampas se obtiene cuando $C_T = 0$, que da $\alpha = 0$, $\beta = 0$, y $w = 0$ para cualquier valor de τ . De (2), $\partial w / \partial \tau = 0$, ya que $\beta / \alpha \neq 0$,

y (1) toma la forma de la ecuación clásica de difusión. Para $\tau \rightarrow \infty$, q tiende a una recta: $q_{\infty} = \tau - 1/6$.

El atrapamiento instantáneo es la situación que se encuentra cuando $\beta = \infty$. En general, para un β arbitrario, cerca de $\xi = 0$, es $u > 0$ y $w \leq \alpha$. La distancia entre w y α es menor cuanto mayor es β y/o τ . Si $\beta = \infty$, w es la función escalón. El salto aparece en $\xi = \eta(\tau)$ que se comporta como una interfase móvil que separa las trampas llenas de las vacías. Se demuestra que $\eta(\tau)$ cumple una ley parabólica: $\eta = 2\gamma \sqrt{\tau}$, donde γ es una constante. Nos encontramos con un problema de Stefan. En la región $\xi < \eta(\tau)$ se cumple para u la ecuación clásica de difusión y es $w = \alpha$; en el resto es $u = 0$ y $w = 0$. Luego de un cierto $\tau = \tau_1$, η alcanza la superficie de salida, es decir $\eta(\tau_1) = 1$ y el difundente comienza a fluir. A partir de τ_1 se tiene un problema de difusión en una lámina plana con una concentración inicial dada por $u(\xi, \tau_1)$.

Finalmente, el caso de trampas infinitamente profundas que aparece para $\alpha = \infty$, o sea $C_{\tau} = \infty$, y a la vez $k = 0$ de modo que β se mantiene finito. (1) y (2) quedan:

$$\frac{\partial w}{\partial \tau} = \beta u \quad \frac{\partial^2 u}{\partial \xi^2} - \beta u - \frac{\partial u}{\partial \tau} = 0$$

Este sistema de ecuaciones se resuelve por el método de la transformada de Laplace. El flujo de hidrógeno en la cara de salida resulta:

$$f = \frac{\sqrt{\beta}}{\text{Sh}(\sqrt{\beta})} + 2\pi^2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n e^{-(n^2\pi^2 + \beta)\tau}}{\pi^2 + \beta/n^2}$$

En el estado estacionario el flujo tiende a:

$$f_{\infty} = \sqrt{\beta} / \text{Sh}(\sqrt{\beta}) < 1; f_{\infty} \rightarrow 1 \text{ para } \beta \rightarrow \infty$$

CALCULO NUMERICO

Para resolver (1) y (2) por diferencias finitas, se divide el dominio espacial en N intervalos de amplitud h y el dominio temporal en intervalos de amplitud k .

$$\frac{1}{k}(w_i^{j+1} - w_i^j) = \frac{1}{2h^2}(u_{i-1}^{j+1} - 2u_i^{j+1} + u_{i+1}^{j+1} + u_{i-1}^j - 2u_i^j + u_{i+1}^j)$$

$$\frac{1}{k}(w_i^{j+1} - w_i^j) = \frac{\beta}{2}(u_i^j + u_{i+1}^j) [1 - (w_i^j + w_{i+1}^j)/2\alpha]$$

con $i = 1, 2, \dots, N-1$ y $j = 0, 1, \dots$. Los extremos $i = 0$ e $i = N$ se calculan por separado

$$w_0(\tau) = \alpha [1 - e^{-\beta\tau/\alpha}] \text{ y } w_N = 0$$

Definiendo $R = k / 2h^2$ se obtiene:

$$Ru_{i-1}^{j+1} - (1 + 2R)u_i^{j+1} + Ru_{i+1}^{j+1} - w_i^{j+1} = Ru_{i-1}^j - (1 + 2R)u_i^j + Ru_{i+1}^j - w_i^j \quad (5)$$

$$T_i^j = \frac{\beta k}{2}(u_i^j + u_{i+1}^j) [1 - (w_i^j + w_{i+1}^j)/2\alpha] - w_i^{j+1} + w_i^j = 0 \quad (6)$$

La no linealidad de (6) hace difícil resolver numéricamente el sistema (5-6). Para resolverlo hacemos un desarrollo de Taylor de T_i^j a primer orden en u_i^{j+1} y w_i^{j+1} . Así, el problema no lineal se transforma en otro problema lineal iterativo. Se obtiene un sistema de $N-1$ ecuaciones con $N-1$ incógnitas cuya matriz resulta tridiagonal. De su resolución se obtiene u_i^{j+1} y w_i^{j+1} para $i = 1, \dots, N-1$.

RESULTADOS

El modelo da cuenta del retardo observado en algunos experimentos entre el instante en que se inicia la carga y el comienzo del flujo de permeación, f . Para caracterizar la forma de la función f definimos dos parámetros: el tiempo τ_0 para el cual $f = 0.5$ y la pendiente, r , de la curva en ese instante como se muestra en la Fig. 1a. Las Figs. 1b y c muestran la evolución de las concentraciones u y w en función de ξ para diferentes valores de τ y valores arbitrarios de α y β . Se ve como evolucionan hasta alcanzar el estado estacionario. En la Fig. 1d el flujo integrado q se grafica en función de τ para los mismos valores de α y β . La intersección de la asíntota con el eje τ se designa τ_a , que toma valor $1/6$ en el caso clásico. En las Figs. 2a y b se representa f en función de τ para valores dados de β y diferentes valores de α . Se incluyen las curvas para $\alpha = 0$ y $\alpha = \infty$. En ésta última se ve el valor límite < 1 . En las Figs. 3a y b se hace una representación similar pe-

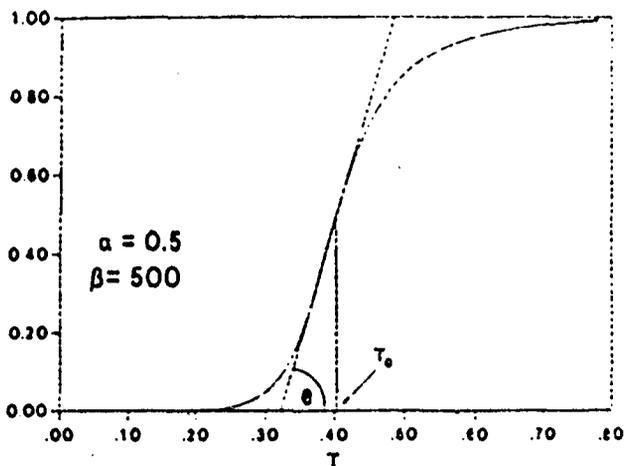


Figura 1a: Definiciones de los parámetros τ_0 y r .

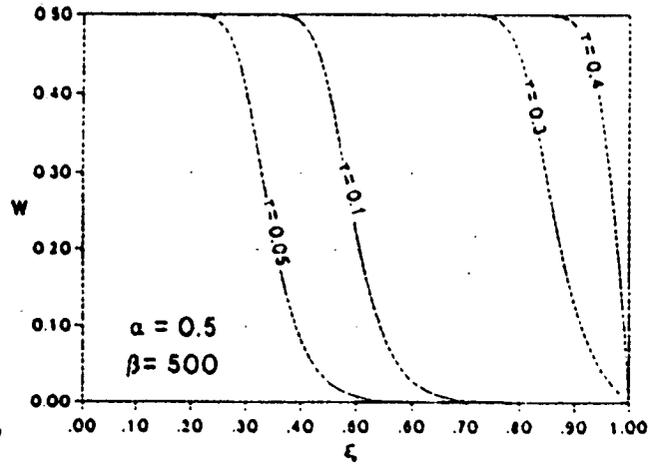
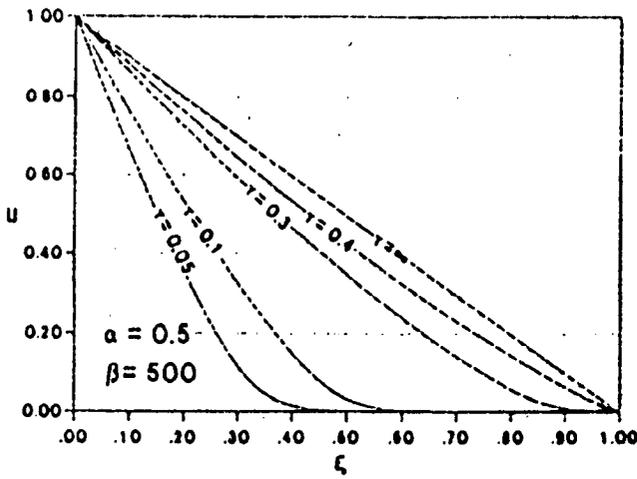


Figura 1b y 1c: Concentraciones u y w vs. ξ para diferentes valores de τ y $\alpha = 0.5$, $\beta = 500$.

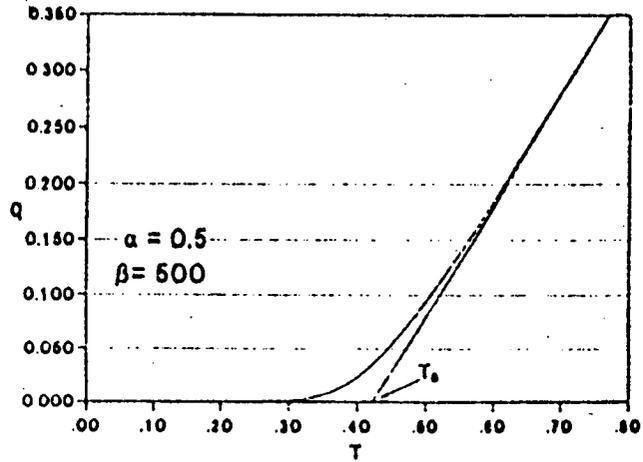
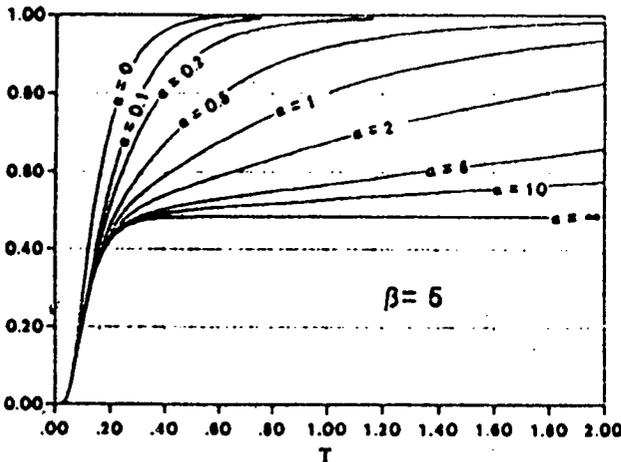


Figura 1d: Flujo integrado q vs. τ para $\alpha = 0.5$, $\beta = 500$.

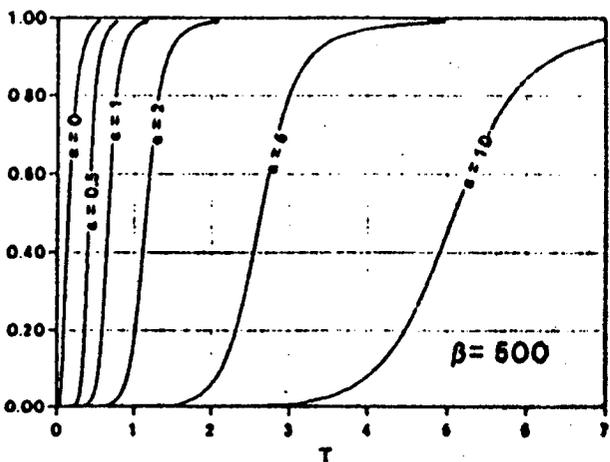


Figura 2a y 2b: f vs. τ para diferentes valores de α y $\beta = 500$ respectivamente.

ro para valores dados de α y variando β . Para $\beta = \infty$ aparece la interfase η . Para los valores bajos de β el flujo de salida comienza temprano pero necesita mucho tiempo para alcanzar el estado estacionario.

El código resuelve las ecuaciones de permeación para valores cualesquiera de α y β . Los valores de τ_0 determinan una superficie en el espacio (α, β, τ_0) ; lo mismo sucede con la pendiente r . En la Fig. 4 se representan las curvas de nivel de τ_0 y r . Con este gráfico y las curvas obtenidas en el laboratorio de flujo en función del tiempo t , se pueden caracterizar a las trampas. El procedimiento consiste en normalizar el flujo usando su valor de estado estacionario. Para pasar de la variable t a $\tau = Dt / L^2$ se necesita conocer el espesor L y el coeficiente de difusión D de hidrógeno en el metal. D se puede determinar a partir de C_1 y del flujo estacionario: $C_1 D / L$. Con la curva f vs. τ se determina τ_0 y r y, con ayuda de la Fig. 4, los valores de α y β entonces, CT y k .

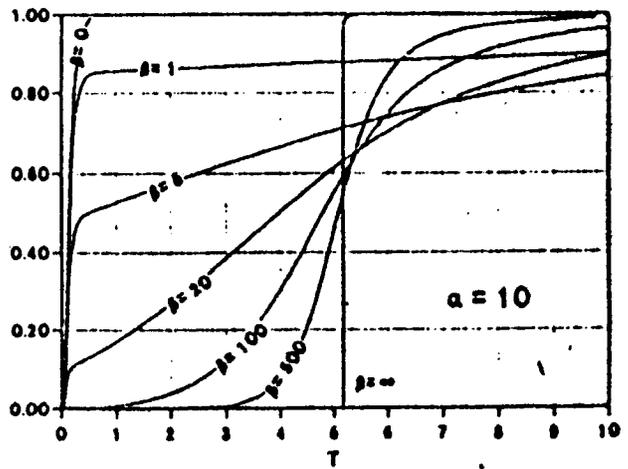
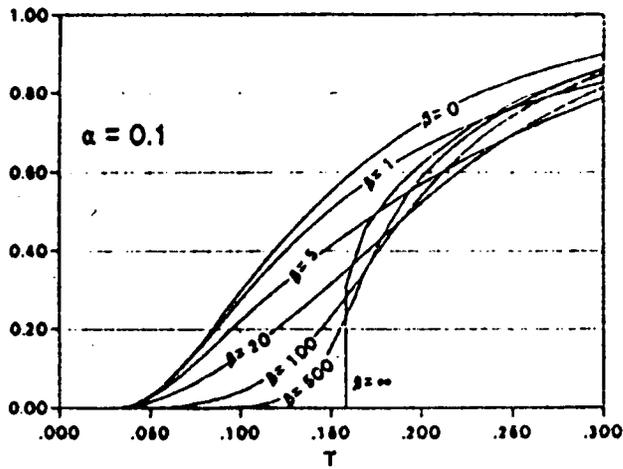


Figura 3a y 3b: f vs. τ para diferentes valores de β y $\alpha = 0.1$ y 10 respectivamente.

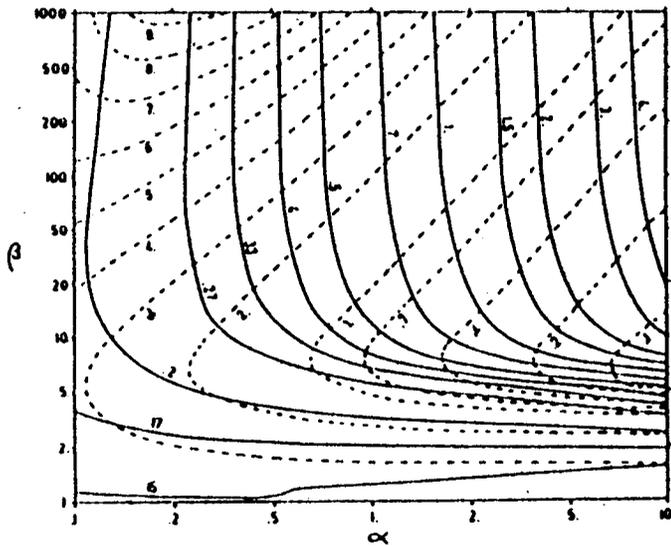


Figura 4: Curvas de nivel de τ_0 y r .

REFERENCIAS

1. A. Mc Nabb and P. K. Foster, Trans. TMS-AIME, 1963, vol 227, pp. 618-627.
2. M. Iino, Acta. Metall, 1982, vol. 30, pp. 367-375 y pp. 377-383.
3. J. Crank, The Mathematics of Diffusion, Clarendon Press, Oxford, 1975.
4. J. Kovacs, A. Denis and E. A. García, Mat. Sci. and Eng. a ser publicado.