

# Determinación de la energía de ligadura del hidrógeno con tres morfologías de la cementita.

†V. P. RAMUNNI\*, ‡T. DE PAIVA COELHO JR, y ††P.E.V. DE MIRANDA

† Centro Atómico Constituyentes, Av. General Paz 1499, CP: 1650, San Martín, Prov. de Buenos Aires, Argentina.

‡ CEFETES, Av. Vitória 1729, 291101-040, Jucutuçuara, Vitória, ES.

††Metallurgical and Materials Engineering Department, Federal University of Rio de Janeiro, CP 68.505, CEP21945, Rio de Janeiro, Brazil.

*e-mail: vpram@cnea.gov.ar*

Realizamos ensayos de permeación electroquímica para investigar los efectos de la morfología de la cementita en los parámetros de permeación de hidrógeno en aceros. Combinamos ensayos experimentales con la reformulación matemática y resolución numérica de las ecuaciones de Fick asumiendo que el hidrógeno es retrasado por sitios aprisionadores durante el proceso de difusión por la red. Este procedimiento es empleado para caracterizar los parámetros relevantes de difusión desde los cuales determinamos la energía de ligadura  $\mathbf{DE}$ , con la cual un sitio aprisionador retiene un átomo de hidrógeno durante el transcurso de la difusión, y la densidad de sitios aprisionadores  $N$ . Obtuvimos  $\Delta E / k_B T \leq 1$  para las tres morfologías de la cementita a la temperatura de ensayo  $T=297\text{K}$ . Este resultado muestra que el hidrógeno es ineficientemente (o reversiblemente) aprisionado por las tres condiciones del carburo estudiadas.

We performed electrochemical permeation tests to investigate the effects of cementite morphology on the hydrogen permeation parameters. We combine experimental tests with a mathematical reformulation and the numerical resolution of Fick's equations, assuming that hydrogen is delayed during de transport by trapping sites, to describe the diffusion of hydrogen in steels. This procedure is employed to characterize the relevant diffusion parameters at  $T=297\text{K}$  from which we determine the binding energy  $\mathbf{DE}$  and the density of trapping sites  $N$ . We obtain  $\Delta E / k_B T \leq 1$  for the three cementite morphologies. This results shows that hydrogen is inefficiently (or reversibly) trapped at  $T=297\text{K}$  for the three studied conditions.

## I - Introducción

El transporte de Hidrógeno en metales es influenciado por la presencia de aprisionadores tales como contornos de grano, dislocaciones, carburos, interfases entre matriz y partículas de segunda fase entre otros. Como consecuencia disminuye el porcentaje de átomos de hidrógeno transportados a través del metal. Estos sitios aprisionadores actúan esencialmente como fuentes y sumideros de átomos de hidrógeno y producen alteraciones en las propiedades mecánicas del metal. Inspirados en los resultados obtenidos por Miranda <sup>1</sup>, quien basado en el cálculo de la solubilidad aparente demostró cualitativamente para la cementita (aceros de bajo contenido de Carbono) que el hidrógeno es retrasado de manera ineficiente en las interfases entre el carburo y la matriz, pretendemos determinar la reversibilidad de la

cementita en el contexto de "trampas de hidrógeno".

La reformulación de las ecuaciones de difusión teniendo en cuenta términos de aprisionamiento, proporciona un nuevo enfoque teórico del problema <sup>4</sup>, basado en el cálculo de las energías de ligadura empleando los parámetros que caracterizan el efecto del atrapamiento reversible sobre la cinética de difusión.

Actualmente se sabe que alteraciones microestructurales inducidas por tratamientos térmicos modifican la cinética de difusión del hidrógeno, cualitativamente demostrado para aceros al carbono con tres microestructuras diferentes; ferrita con perlita en los contornos de grano, ferrita con cementita globular y ferrita envejecida <sup>1</sup>. La reversibilidad está asociada a la intensidad con que un sitio aprisionador o "trampa", retiene a los átomos de hidrógeno que

\* Autor a quién debe dirigirse la correspondencia

difunden por la red; Oriani <sup>2</sup> propone un modelo para tales sitios representándolos como pozos de potencial cuya energética la describe en términos de energías de activación. La metodología de análisis empleada en este trabajo, esta basada en el modelo matemático desarrollado por Mc Nabb y Foster <sup>3</sup> junto con el análisis efectuado por Turnbull y Ferris <sup>4</sup>, quienes proporcionan un método sencillo para la obtención de los parámetros relevantes de difusión para el cálculo de las energías de ligadura de los átomos de hidrógeno con cada condición del carburo analizada, determinando de este modo la reversibilidad. El reconocimiento de las tres morfologías en estudio está basado en la observación superficial empleando técnicas de microscopía óptica y de transmisión y a partir de la medición de los parámetros de permeación de hidrógeno: el coeficiente de difusión  $D_{ap}$  para la red en presencia de trampas, la solubilidad aparente  $S_{ap}$  y la permeabilidad  $P_{\mu}$  en el estado estacionario.

Por lo tanto se conjuntan en el presente trabajo técnicas metalográficas, electroquímicas y teóricas como la resolución de las ecuaciones de difusión empleando métodos de cálculo numérico. Obtuvimos que el hidrógeno es atrapado de manera ineficiente a  $T=297K$  para las tres condiciones estudiadas corroborando los resultados obtenidos anteriormente por Miranda.

## II – El Modelo: Ecuaciones de Difusión

Las ecuaciones que describen la cinética de difusión unidireccional para medios isótropos y homogéneos con una distribución uniforme de trampas reversibles aisladas <sup>3</sup> son:

$$\frac{\partial u}{\partial t} = \frac{\partial^2 u}{\partial c^2} - \mathbf{I}u(1 - \mathbf{r}v) + \mathbf{m} \quad (1)$$

$$\frac{\partial v}{\partial t} = \mathbf{I}u(1 - \mathbf{r}v) - \mathbf{m} \quad (2)$$

donde  $\mathbf{t} = D_L t / a^2$ ,  $\mathbf{c} = x / a$ ,  $u = C / C_0$ ,  $v = N_r n_r / C_0$ ,  $\mathbf{I} = N_r k_r a^2 / D_L$  y  $\mathbf{r} = C_0 / N_r$ , siendo  $a$  una medida representativa de longitud como por ejemplo el espesor de la muestra,  $C_0$

la concentración de hidrógeno en la superficie de ésta,  $N_r$  la densidad de trampas reversibles y  $k_r$  la probabilidad de captura por unidad de tiempo. Para nuestro sistema, las condiciones de contorno apropiadas son:

$$\begin{cases} \mathbf{t} = 0, & u = v = 0, \\ \mathbf{t} > 0, & \begin{cases} u = 1, & \mathbf{c} = 0 \\ u = 0, & \mathbf{c} = a \end{cases} \end{cases} \quad (3)$$

Los parámetros que afectan considerablemente la forma de las curvas de permeación en presencia de trampas reversibles son  $\lambda$ ,  $\mu$  y  $\rho$ , incluyendo  $D_L$ . La mejor representación para el coeficiente de difusión de red perfecta  $D_L$  en el rango de temperaturas [40-80]°C para Fe (*bcc*) es<sup>7</sup>

$$D_L = 7.23 \times 10^{-4} \exp\{E_a / RT\} \text{ cm}^2 / \text{s} \quad (4)$$

donde  $E_a = 5.69 \text{ KJ} / \text{mol}$ . El efecto físico sobre el flujo de permeación  $P(t)$  por la variación de los parámetros relacionados al aprisionamiento reversible, desarrollado por Ferris y Turnbull <sup>4</sup>, es usado aquí para determinar la reversibilidad de las tres morfologías de la cementita como sitios aprisionadores de hidrógeno. Los conceptos relevantes empleados en este trabajo son enunciados a continuación. Debemos asumir  $\lambda$  (representando la velocidad de aprisionamiento) típicamente mayor que  $10^{-2}$ , para que prevalezca la situación de equilibrio descrita por Oriani <sup>4</sup>. En este caso, el efecto de aumentar  $\ddot{e}/\dot{\lambda}$ , manteniendo  $\ddot{e} = \text{cte}$ , sobre la dependencia temporal del flujo de permeación es equivalente a desplazar  $P(t)$  de la red libre de trampas a tiempos mayores. Finalmente, el efecto de aumentar  $\rho$  a valores por encima de  $10^{-3}$  aumenta la pendiente de  $P(t)$ , lo cual puede ser interpretado como una disminución de la eficiencia de las trampas con el progreso del tiempo, con el consecuente efecto de que el flujo se vuelve menos retrasado y el estado estacionario es alcanzado más rápidamente. Los parámetros enunciados anteriormente deben ser modificados en conjunto. Cuando se realiza el mejor ajuste se puede entonces determinar la energía de ligadura  $\mathbf{E}$ , la densidad de trampas reversibles  $N_r$  y las probabilidades de captura  $k_r$  y de liberación  $p_r$  desde los valores de  $\lambda$ ,  $\mu$  y  $\rho$ . Para el cálculo de la energía de ligadura es necesario un modelo específico para el sitio

aprisionador y éste es descrito a continuación de manera breve.

### Expresión para la energía de ligadura $E$

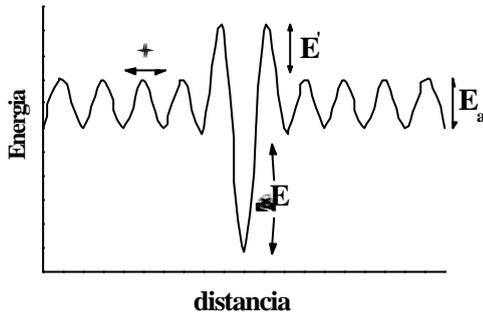


Figura 1. Modelo de trampas desarrollado por Oriani <sup>4</sup> en términos de energías de activación

En términos de energías de activación, Oriani <sup>4</sup> desarrolló un modelo asociado a los sitios aprisionadores representándolos como pozos de potencial correspondiendo al sitio aprisionador un pozo de potencial de profundidad considerablemente mayor que los asociados a los sitios normales de difusión por la red. Referido a la Figura 1, asumiendo equilibrio local entre la población atrapada y la que difunde por la red, y despreciando términos de entropía, escribimos la energía de ligadura en término de los parámetros asociados a trampas reversibles como:

$$N_L \frac{k_r}{p_r} = \frac{N_L}{C_0} \mathbf{r} \left( \frac{\mathbf{I}}{\mathbf{m}} \right) = \exp \left( - \frac{\Delta E}{RT} \right) \quad (5)$$

donde  $\mathbf{I} = N_r a^2 k_r / D_L$ ,  $\mathbf{m} = a^2 p_r / D_L$  y  $\mathbf{r} = C_0 / N_r$ .

### III – Procedimiento experimental



Figura 2: Esquema de tratamientos térmicos: P perlítica; G globular y A envejecida

La microestructura específica bajo estudio en el presente trabajo es: ferrita proeutectoide + perlita (P), una estructura

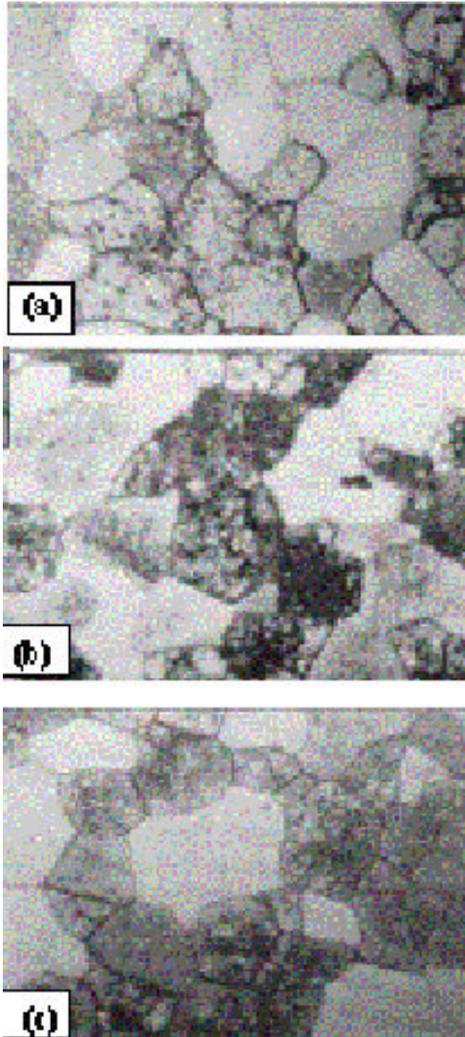
esferoidizada conteniendo ferrita + cementita globular (G) y una estructura envejecida (A) conteniendo partículas muy finas del carburo en una matriz de ferrita. Con el propósito de minimizar la influencia de otras variables microestructurales realizamos el esquema de tratamientos térmicos de la Figura 2 desarrollado por Miranda <sup>1</sup> para mantener, tanto como se pueda, un tamaño de grano de ferrita constante. Verificamos la eficiencia de los tratamientos térmicos empleando Microscopía Electrónica de Transmisión (MET) y Microscopía Óptica (MO). Los resultados de MO muestran un tamaño de grano de ferrita constante para las tres condiciones del carburo como es mostrado en la Figura 3.

### Ensayos de Permeación

Una celda de permeación electroquímica con dos compartimientos desarrollada por Miranda <sup>1</sup> fue empleada en este trabajo para realizar los ensayos de permeación. Monitoreamos en tiempo real la evolución de la permeación de hidrógeno *via* una unidad multicanal de control programable. La muestra usada, del orden de 0.6mm, con composición química (en % en peso): C 0.08, Mn 0.31, Si < 0.01, S 0.0021, P 0.005 y Al 0.02 (Ti > 0.01) fue dispuesta entre ambos compartimientos, los cuales estaban llenos con una solución de NaOH al 0.1M. Durante todo el ensayo mantuvimos continuamente nitrógeno burbujeando para evitar la oxidación rápida de la muestra. El hidrógeno fue generado catódicamente en uno de los compartimientos sobre la superficie de la muestra, utilizando un potencial constante de -1.35V *versus* un electrodo de calomel saturado (SCE) y detectado por polarización anódica al potencial de corrosión, en el compartimiento adyacente después de la permeación, a través de la fina lámina metálica que separaba ambos compartimientos. El progreso del proceso de permeación fue seguido monitoreando la evolución de la corriente anódica, medida entre la muestra y el contra-electrodo del compartimiento de detección. La temperatura (297K) fue controlada y monitoreada durante todo el ensayo con una exactitud de  $\pm 1^\circ\text{C}$  *via*

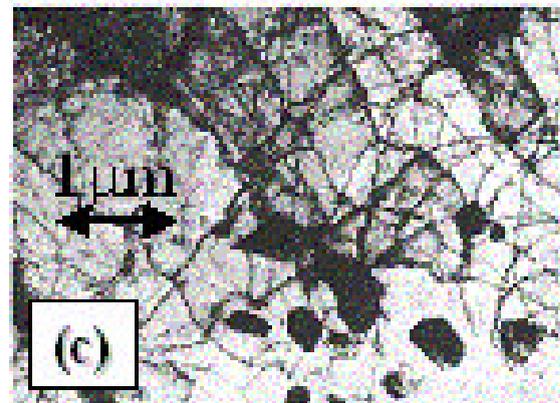
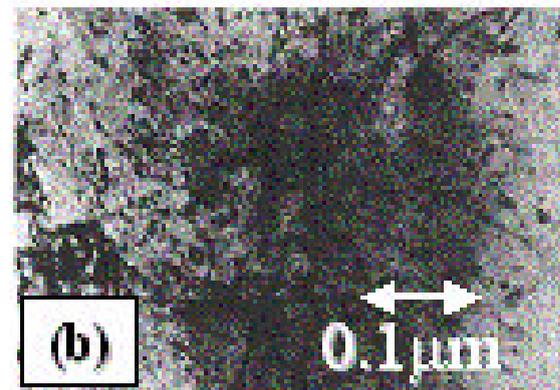
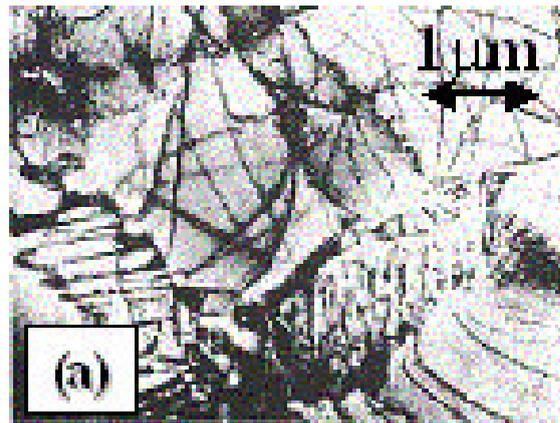
un sensor de transistor-silicon. Depositamos una fina capa de Paladio *Pd* sobre la superficie de la muestra expuesta al compartimiento de generación de hidrógeno. La solubilidad de *H* en *Pd* es mayor que en el acero, y de esta forma generamos un gradiente de concentración de *H* considerable para dar inicio a al ensayo de difusión a través de la muestra.

#### IV - Resultados



**Figura 3:** Resultados de la Microscopía Óptica (a) Muestra Envejecida (A). En (b) condición Globular (G). En (c) condición Perlítica (P). Aumento 1000x

Los resultados de la microscopía óptica revelan un tamaño de grano de ferrita constante para las tres condiciones del carburo estudiadas reduciendo, en este sentido, el número de variables microestructurales involucradas en el proceso.



**Figura4:** Morfología típica de la cementita obtenidas por Microscopía Electrónica de Transmisión (a) condición perlítica (P), morfología del carburo: laminar con perlita en los bordes de grano. (b) condición esferoidizada (G), morfología del carburo: globular, inter - e intragranular. (c) condición envejecida (A), morfología del carburo: cementita intergranular muy fina.

La microscopía electrónica de transmisión representa las morfologías típicas del carburo para las tres condiciones. En el caso de la microestructura perlítica (P) la cementita exhibe una morfología laminar fina con láminas del orden de 100nm de espesor espaciadas 0.05μm. Las colonias de perlita se observaron situadas a

lo largo de los bordes de grano de la ferrita proeutectoide. El tratamiento de esferoidizado modificó esta morfología, produciendo carburos globulares con diámetros del orden de  $0.6 \mu\text{m}$ , situados cerca de los bordes de grano. El tratamiento de envejecimiento resultó en una dispersión homogénea de carburos intergranulares muy finos, de típicamente alrededor de  $20\text{nm}$  de diámetro.

El análisis de reversibilidad esta basado en el cálculo de la energía de ligadura  $DE$  del H con cada morfología del carburo. En ausencia de trampas irreversibles (por realización de múltiples permeaciones) los parámetros relevantes que describen el proceso de difusión son:  $\lambda$ ,  $\mu$  y  $\rho$ .  $\Delta E$  es calculado desde la ec.(5) la cual relaciona  $\lambda$ ,  $\mu$ ,  $\rho$ ,  $C_0$  y  $N_r$  (densidad de trampas reversibles), obtenidas desde el parámetro  $\rho$ . En este caso  $C_0$  representa la solubilidad de H sobre la superficie de la muestra. Empleamos las subrutinas *DPDES* para generar las curvas teóricas y el ajuste fue realizado sobre las curvas de segundas permeaciones en las cuales el efecto de los aprisionadores irreversibles ha sido disminuido, como puede verse de los valores de  $D_{ap}$  entre segundas y terceras permeaciones en la **Tabla 1**. Una estimación para el cociente  $\lambda/\mu$  puede ser dada desde una expresión en función de  $D_L$  deducida por Oriani<sup>4</sup>. En la situación de equilibrio rápido entre dos poblaciones atómicas  $D_L$  puede expresarse en función de  $\lambda/\mu$  como:

$$\frac{\ddot{i}}{\dot{i}} = \frac{D_L}{D_{ap}} - 1, \quad (5)$$

donde  $D_{ap}$  es calculado experimentalmente y  $D_L(35^\circ\text{C}) = 7,83 \times 10^{-5} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$ . Bajo la hipótesis de equilibrio local, se obtiene,

$$\frac{k_r}{p_r} N_L = \frac{N_L}{C_0} \tilde{n} \left( \frac{\ddot{i}}{\dot{i}} \right) = \exp\left(-\frac{\ddot{A}E}{RT}\right), \quad (6)$$

donde  $N_L = 5.2 \times 10^{23} \text{sitios.cm}^{-3}$  es la densidad de sitios normales tomado para el sistema *Fe-Ti-C* que corresponde a la densidad de sitios tetrahédricos por celda unitaria. La densidad de trampas reversibles y la probabilidad de liberación se calculan directamente desde  $N_r = C_0 / \tilde{n}$  y  $p_r = \dot{i} D_L / a^2$  respectivamente.

Conocido el valor de  $N_r$ , la probabilidad de captura queda determinada a través de la expresión  $k_r = \dot{i} D_L / a^2 N_r$ . Del mejor ajuste a las curvas experimentales por variación de los parámetros  $\lambda$ ,  $\mu$  y  $\rho$  obtenemos las energías de ligadura del hidrógeno con cada condición de la cementita estudiada. En la **Tabla: 2** se muestran dichas energías de ligadura como también la densidad de trampas reversibles y las probabilidades de captura y liberación de hidrógeno para las tres morfologías del carburo.

## V - Discusión

El criterio de reversibilidad está basado en el cálculo del cociente  $DE / k_B T$  donde  $k_B T$  es la energía térmica de los átomos en la red. En la **Tabla 2** observamos que la profundidad del pozo de potencial asociado con el sitio aprisionador  $|\Delta E| = 4.5 \text{KJ/molH}$  es menor que la energía de activación,  $E_a = 5.69 \text{KJ/molH}$ , de la red perfecta. Si calculamos la energía de activación de las trampas definida por  $E_{aT} = \ddot{A}E + E_a$  (asumiendo  $E' = 0$ ), obtenemos  $E_{aT} \approx 10 \text{KJ/molH}$ . Estamos en condiciones de afirmar que las tres morfologías del carburo estudiadas son aprisionadores reversibles a temperatura ambiente.

Como se muestra en la **Tabla 2** la condición que presenta la mayor densidad de trampas reversibles es la envejecida (**A**). Este resultado es consistente con la difusividad aparente medida desde segundas permeaciones la cual es menor que la correspondiente para las otras dos condiciones. El efecto de las trampas irreversibles puede ser analizado por las comparación entre los resultados de primeras y segundas permeaciones. Los valores de  $D_{ap}$  correspondientes a la primera permeación son menores que los asociados a las segundas permeaciones debido a que ambos tipos de aprisionadores están presentes en la muestra durante el proceso de difusión.

Contrariamente, la solubilidad aparente,  $S_{ap}$ , es mayor cuanto mayor es la densidad de

trampas y mayor la disponibilidad de sitios ocupados por átomos de hidrógeno que difunden por la red, reflejado en los valores de  $S_{ap}$  medidos desde primeras permeaciones. El efecto de la capa de óxido puede modificar considerablemente la cinética de difusión y puede ser minimizado por deposición de *paladio* (quien permite establecer rápidamente las condiciones de contorno electroquímicas), por rociado en ultra alto vacío y luego rociado con *argón* en las mismas condiciones. Esta técnica previene que se formen capas de óxido sobre la superficie de la muestra.

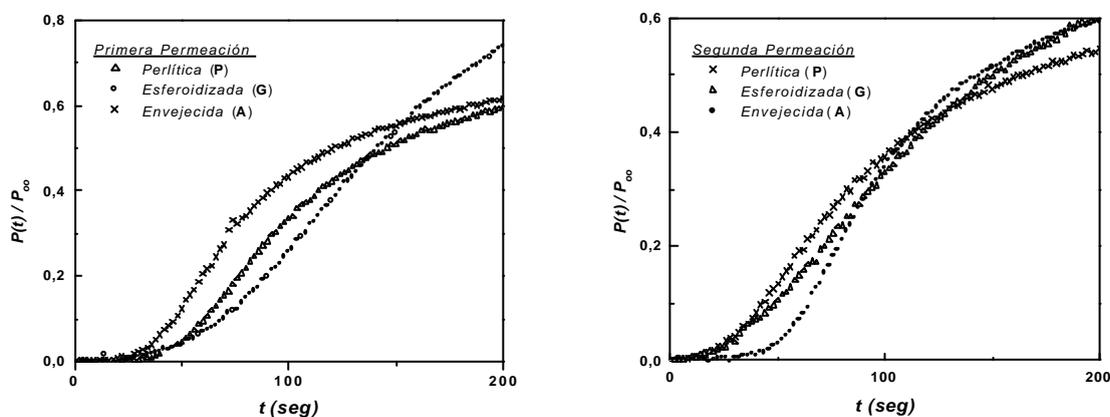
## VI - Conclusiones

Cuando nuestros resultados son comparados con aquellos obtenidos por Miranda <sup>1</sup>, revelan que el hidrógeno es atrapado de forma ineficiente (o reversiblemente) a  $T=297K$  en las tres condiciones del carburo estudiadas. Aunque las morfologías del carburo estudiadas parecerían no tener gran influencia sobre la energía de ligadura, alteran significativamente la permeabilidad, la constante de difusión  $D_{ap}$  y la

solubilidad aparente  $S_{ap}$ , como también la densidad de trampas reversibles  $N_r$ . Un nuevo estudio, considerando también aprisionadores irreversibles empleando técnicas de desorción gaseosa, está actualmente en progreso <sup>8</sup>.

## Referencias

- 1 - P.E.V. De Miranda et al; J. Mat. Sci. Let., **12**, 390 (1993).
- 2 - R. A. Oriani; Acta Metall., **18**, 147 (1970).
- 3 - A. McNabb y P. K. Foster; Trans. Metall. Soc. A.I.M.E., 227, 618 (1963).
- 4 - G. Sewell; IMSL Software for Differential Equations in One Space Variable; IMSL Technical Report Series 8202, June 1982.
- 5 - D. H. Ferris y A. Turnbull; NPL Report DMA(A), 154; January (1988).
- 6 - N. Boes y H. Zuchner; Electrochemical Methods for Studying Diffusion, Permeation and Solubility of Hydrogen in Metals; Proceedings of Hydrogen in Metals; Birmingham, U. K., 223 (1968).
- 7 - K. Kiucki y R.B. Mc. Lellan; Acta Metall., **31**, 961 (1983).
- 8 - T. de Paiva Coelho Jr., V.P. Ramunni y P.E.V. de Miranda. *Manuscrito en preparación*.



**Figura: 4** Curvas de permeación renormalizadas. Permeabilidad de Hidrógeno en aceros con bajo contenido de carbono normalizadas al estado estacionario ( $P_{\infty}$ ) en función del tiempo a 297K para las tres morfologías del carburo: P, perlítica; G, globular; y A, envejecida.

**Tabla:1** Parámetros de Permeación de Hidrógeno determinado para tres morfologías del carburo estudiadas.

Muestra	Perm.	$D_{ap} (10^{-10} m^2 s^{-1})$	$P_{\Sigma} (10^{-10} molH/mm^2 s)$	$S_{ap} (molH/m^3)$	$S_V (10^{-6} molH/m^3)$ [6]
A(297K)	1 <sup>ra</sup>	2.19 ± 0.11	0.65 ± 0.02	0.49 ± 0.01	171.7
	2 <sup>da</sup>	2.62 ± 0.15	0.41 ± 0.05	0.15 ± 0.03	“
G(297K)	1 <sup>ra</sup>	3.47 ± 0.11	1.07 ± 0.02	0.29 ± 0.02	2.3
	2 <sup>da</sup>	3.94 ± 0.25	0.65 ± 0.04	0.16 ± 0.01	“
	3 <sup>ra</sup>	4.18 ± 0.18	.....	.....	“
P(297K)	1 <sup>ra</sup>	6.43 ± 0.40	1.16 ± 0.04	0.17 ± 0.02	4.7
	2 <sup>da</sup>	7.78 ± 0.39	0.85 ± 0.03	0.10 ± 0.02	“
	3 <sup>ra</sup>	8.01 ± 0.32	.....	.....	“

**Tabla 2:** Parámetros asociados al aprisionamiento reversible.

Muestra	$\Delta E (KJ / molH)$	$N_r (10^{-19} sitios / cm^3)$	$k_r (10^{19} cm^{-3} s^{-1})$	$p_r (10^{-1} s^{-1})$
A(297K)	- 4.7 ± 1.0	12.0 ± 1.0	1.65 ± 0.60	6.88 ± 1.60
G(297K)	- 4.5 ± 1.0	9.9 ± 1.0	0.81 ± 0.20	4.02 ± 1.00
P(297K)	- 4.6 ± 1.0	4.3 ± 1.0	1.67 ± 0.50	7.67 ± 0.80