

SOBRE LA REDISTRIBUCIÓN DE HIDRÓGENO DURANTE UN PROCESO DE COLADA Y SU POSIBLE ELIMINACIÓN MEDIANTE UN ENFRIAMIENTO DIRECCIONAL

D. Gaude-Fugarolas

Independent Research and Consultancy in Physical Metallurgy and Engineering
c/.Alcalde Joan Batalla, 4, 08340 Vilassar de Mar (Spain)
dgaude@cantab.net

Resumen: Debido a la severa pérdida de ductilidad que el hidrógeno puede ocasionar en aceros de alta resistencia, este elemento ha sido objeto de atención durante décadas. Entre otras características, el hidrógeno presenta una muy alta movilidad en el metal, aun en comparación con otros átomos intersticiales como carbono o nitrógeno. Por esa razón, se ha considerado esencial desarrollar una descripción rigurosa de los flujos de hidrógeno durante la fabricación de componentes de acero.

El presente artículo presenta un modelo físico de la difusión de elementos intersticiales el cual ha sido utilizado para estudiar los flujos de hidrógeno durante solidificación y posterior enfriamiento de aleaciones coladas. En particular, el modelo desarrollado contempla la difusión en su descripción más amplia, es decir, que la difusión atómica ocurre para producir una reducción de la energía de Gibbs del sistema. Por lo general, sólo se considera el caso en que la difusión se produce para reducir el gradiente de concentración de un elemento en una matriz de composición y temperatura constantes. Sin embargo, contemplando éste fenómeno en su totalidad, y como fue demostrado por Darken (1949), la difusión se puede producir incluso cuesta arriba del gradiente de composición siempre y cuando siga dando lugar a una reducción de la energía de Gibbs en el sistema. Cuando la difusión se produce debido a un gradiente de temperatura, se suele denominar difusión térmica o efecto Soret-Ludwig.

El modelo presentado incluye la descripción física de la agitación térmica y la movilidad atómica de los elementos intersticiales, la influencia de los gradientes de temperatura, la solubilidad y la saturación en elementos intersticiales en función de la fase metalográfica y de la temperatura, así como la cinética de desgasificación a alta temperatura.

La aplicación de este modelo muestra cómo el hidrógeno se localiza en algunas regiones de la pieza en un grado que depende de las condiciones de fabricación y en las que puede llegar a concentraciones mucho más allá de la media de la concentración inicial en el metal. El modelo describe también cómo la transformación de FCC a BCC puede conducir a la concentración de hidrógeno más allá de la sobresaturación, debido a la capacidad desigual de estas fases para disolver dicho hidrógeno. Por otra parte, este estudio también ha permitido el desarrollo de un método para la reducción del contenido en hidrógeno basado en la imposición de severos gradientes de temperatura durante el enfriamiento.

Palabras clave: hidrógeno, difusión, fragilización, extracción

1. INTRODUCCIÓN

El grave deterioro causado por hidrógeno en algunas aleaciones de alta resistencia ha sido ampliamente reconocido ^[1], y debido a su importancia económica y tecnológica, es un fenómeno que ha atraído un intenso esfuerzo en investigación durante décadas ^[2-4].

Aunque ya existen diversos métodos suficientemente satisfactorios y capaces de limitar el contenido de hidrógeno en aleaciones de hierro, sigue siendo interesante intentar mejorar nuestra comprensión del comportamiento de hidrógeno durante el procesado del acero. Una descripción más precisa de los flujos de hidrógeno durante la fabricación sólo puede conducir a una mejor comprensión del fenómeno y al desarrollo de mejores métodos para reducir la ocurrencia de la fragilización por hidrógeno.

Este trabajo presenta un modelo físico de la difusión de elementos intersticiales aplicado a estudiar los patrones

de redistribución de hidrógeno en un proceso metalúrgico. Por último, este estudio ha permitido desarrollar un nuevo método de extracción de hidrógeno del acero basado en el enfriado direccional intencionado de la pieza colada.

2. DESCRIPCIÓN DEL MODELO

Un modelo físico describiendo la difusión de elementos intersticiales ha sido usado como base para la descripción de la redistribución de hidrógeno. ^[5] Este modelo incorpora algunos modelos previamente publicados describiendo la evolución de la temperatura y las transformaciones de fase en los aceros. ^[6-7]

La evolución de la temperatura durante el proceso de enfriamiento de una pieza metálica ha sido modelizada mediante la integración de la ecuación de calor, usando un método implícito de diferencias finitas (Crank-Nicholson ^[8]). Este

modelo incorpora los efectos de convección natural y forzada, así como radiación como posibles mecanismos de extracción de calor. Para cubrir un amplio rango de situaciones, el valor del coeficiente de transmisión térmica h puede ser ajustado para describir desde convección natural por aire ($h = 6 \text{ Wm}^{-2}\text{K}^{-1}$) hasta enfriamiento forzado mediante agua a presión ($h = 22 \cdot 10^3 \text{ Wm}^{-2}\text{K}^{-1}$) [7-8]. Las transformaciones de fase durante el proceso de enfriamiento son descritas usando criterios termodinámicos y cinética clásica de reacción (nucleación y crecimiento), como ha sido descrito en trabajos anteriores. [6-7].

La integración de dichos modelos con el modelo de difusión de hidrógeno se desarrolla del siguiente modo: La distribución de composiciones inicial en elementos intersticiales en cada celda de cálculo, C_i , se toma de las condiciones iniciales. A partir del modelo de la evolución térmica, se determina la temperatura en el instante actual para cada celda de cálculo y a partir de ella, la composición de saturación C_i^0 así como la saturación relativa C_i/C_i^0 en función de temperatura y fase metalográfica, siguiendo [9], vol.1, Eqs. 7.4.2-5. Seguidamente, dichos valores serán recalculados en cada iteración del modelo para toda la historia térmica del proceso.

La evolución de la distribución de hidrógeno se determina como función de la agitación térmica y movilidad atómica, asimilándola a un proceso de *paseo aleatorio* (*random walk*). La expresión de la distancia recorrida por cada átomo, la *distancia de paseo aleatorio medio* (*mean random walk distance*), Δx , en un intervalo de tiempo dado, Δt , está relacionada a la agitación térmica, vía el coeficiente de difusión D , y usando la expresión de paseo aleatorio (*random walk*) [10]:

$$\Delta x = \sqrt{\Delta t \cdot D}$$

Si el salto fuera totalmente aleatorio, la probabilidad P de que un átomo acabe su paseo aleatorio en la celda contigua en dirección j está dada por,

$$P = \frac{1}{6} \frac{\Delta x}{l_c}$$

dónde l_c es la longitud de celda de cálculo en una de las 6 direcciones principales de desplazamiento.

En el presente modelo, se ha considerado que para soluciones diluidas el gradiente en actividad química de un átomo intersticial puede asimilarse al gradiente en saturación parcial en la fase matriz en que se halla [2-3,11]. Con esta suposición, el flujo de átomos deviene función de la saturación relativa, es decir, los átomos intersticiales tenderán a fluir de regiones con niveles altos de saturación a regiones con niveles bajos de saturación (o lo que es lo

mismo, pendiente abajo del gradiente de saturación parcial). En una situación con temperatura uniforme esto sería equivalente a considerar que el flujo de átomos ocurre de regiones con concentración alta a regiones con concentración baja, pero en un escenario con importantes gradientes de temperatura (y por tanto de solubilidad), o con fases con solubilidades distintas, permite contemplar el caso en que la difusión ocurra pendiente arriba del gradiente de composición. Para determinar la probabilidad de que un átomo se difunda a una región contigua se tiene en cuenta la diferencia en saturación relativa entre ellas. De este modo, utilizando saturación parcial es posible tratar simultáneamente con la saturación de posiciones intersticiales.

La influencia de la activación térmica está incorporada mediante el uso de una descripción de tipo Arrhenius de la difusión. Los coeficientes pre-exponencial y energía de la activación de la difusión se obtuvieron de la literatura [4,8-9].

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-\Delta H}{RT}\right)$$

Especial atención debe aplicarse al incorporar el efecto de la superficie libre en el comportamiento de átomos intersticiales, especialmente aquellos tan móviles como el hidrógeno. La desorción de hidrógeno está estimada suponiendo equilibrio local en la superficie, y que la relación entre el hidrógeno disuelto en el metal bajo la superficie y la presión parcial de hidrógeno gas en la atmósfera sigue la ley de Sievert [2-3,8]. Adicionalmente, el flujo de átomos de hidrógeno a través de la superficie está también restringido por la movilidad atómica además de limitado por la saturación de posiciones intersticiales (o lo que es lo mismo, saturación parcial). Finalmente, la influencia del estado de la superficie está descrita usando un coeficiente empírico S , ($0.0 \leq S \leq 1.0$).

2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

2.1. Efecto de la velocidad de enfriamiento

El modelo descrito ha sido usado en el estudio de la influencia de las condiciones de manufactura y de materiales en la redistribución de hidrógeno en acero. La Fig.1 muestra la diferencia en la distribución de hidrógeno obtenida entre enfriamiento rápido y lento de una placa de acero de 25cm de espesor conteniendo 2ppm de hidrógeno. Durante un largo proceso de enfriamiento lento ($h = 6 \text{ Wm}^{-2}\text{K}^{-1}$), y mientras la superficie se encuentra todavía a alta temperatura, una parte del hidrógeno se difunde de la región superficial a la atmósfera, y cuando los gradientes de temperatura en su interior se acaban reduciendo, la concentración de hidrógeno se homogeneiza alrededor de un contenido medio de 1.53ppm. Por otro lado, durante un enfriamiento rápido ($h = 22 \cdot 10^3 \text{ Wm}^{-2}\text{K}^{-1}$), el

severo gradiente de temperatura entre la superficie y el núcleo de la placa favorece el flujo de hidrógeno hacia la región del núcleo. Al mismo tiempo, con la rápida reducción de la temperatura superficial, la difusión hacia la atmósfera se ve reducida. La transformación de fase de FCC a BCC al enfriarse el metal, siendo que ésta última fase es menos capaz de disolver hidrógeno, contribuye asimismo al flujo hacia la región de núcleo. El umbral de saturación más bajo de BCC también limita la difusión en la región bajo la superficie y por tanto, la posibilidad de pérdida de hidrógeno hacia la atmósfera. En resumen, y tal como muestra la Fig.1(a), durante un enfriamiento rápido el hidrógeno de la región superficial es empujada hacia el núcleo de la pieza, formándose dos picos de concentración que crecen mientras se desplazan hacia el núcleo (aun a alta temperatura) hasta unirse en el centro de la pieza.

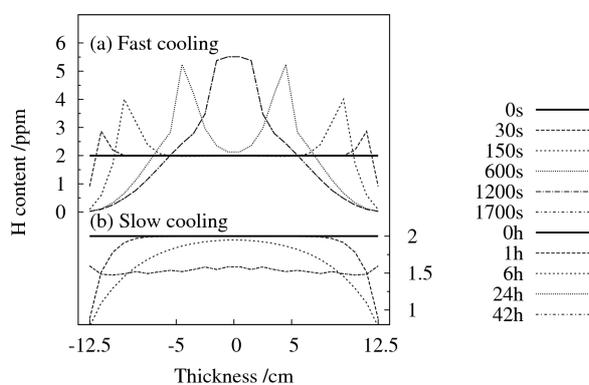


Figura 1. Redistribución de hidrógeno durante enfriamiento rápido y lento de una placa de 25cm de espesor con un contenido inicial de 2ppm de H.

El enfriamiento rápido de un componente grueso produce un enriquecimiento sustancial en hidrógeno de la región de núcleo, pudiendo alcanzar varias veces el valor de concentración inicial global, mientras que el contenido total apenas se reduce. Entonces, tras su transformación a BCC el núcleo de la pieza queda severamente supersaturado. El enfriamiento lento del mismo componente produce una distribución de hidrógeno uniforme, y una cierta reducción del contenido global (en este ejemplo, de 2ppm a 1.53ppm), aunque con el coste de ser un proceso de enfriamiento largo (42 horas).

2.2 Efecto del tamaño y la temperatura de transformación

El efecto del tamaño del componente en la redistribución de hidrógeno tiene dos componentes. Por un lado, la masa térmica del componente definirá los gradientes térmicos durante el enfriamiento. Además, un volumen más grande implica que el contenido total de hidrógeno es más grande para el mismo contenido medio. Un contenido de hidrógeno más grande que, cuando sea forzado hacia el núcleo del componente durante un enfriamiento rápido, producirá un pico de

concentración mayor para mayor tamaño de la pieza, como se muestra en la Fig.2.

La Fig.2 representa también el efecto de la temperatura de transformación de FCC a BCC en la severidad del pico de concentración formado durante un enfriamiento rápido. La temperatura de transformación para el Acero A es de 700°C (p.ej. Fe0.4C, y formando ferrita alotriomórfica) mientras que el Acero B transforma a 450°C (p.ej. Fe0.4C3.0Ni0.5Cr, formando ferrita bainítica) [6-7].

En ambos casos, durante un enfriamiento rápido el hidrógeno fluye hacia regiones más capaces de disolverlo, sea porque aun presentan estructura FCC o porque se encuentran todavía a temperatura más alta. En el caso del Acero A, la transformación ocurre antes durante el proceso de enfriamiento y a temperatura más alta con respecto al Acero B. La solubilidad al hidrógeno en BCC es considerablemente más baja que en FCC en ambos casos, pero cuando la transformación ocurre a una temperatura más alta, la velocidad de difusión es mayor, permitiendo una más rápida redistribución, produciendo un pico de concentración final más alto y, por tanto, una sobresaturación aun más severa al transformarse a BCC la región de núcleo enriquecida en hidrógeno.

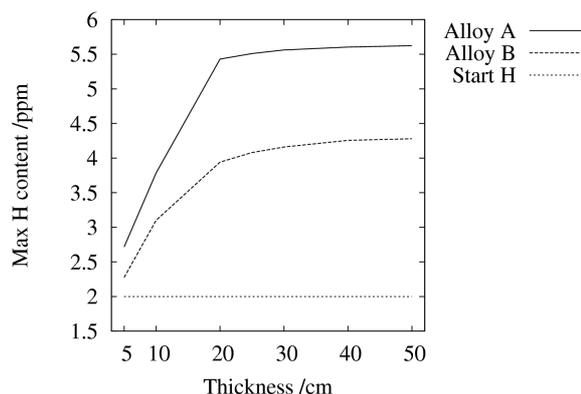


Figura 2. Efecto del tamaño del componente y temperatura de transformación de fase FCC/BCC en el pico de concentración de hidrógeno tras enfriamiento rápido. Acero A transforma a 700°C y Acero B a 450°C.

2.3 Extracción de hidrógeno por la aplicación de un gradiente de temperatura severo

En las secciones anteriores se ha mostrado como a temperaturas donde la movilidad atómica es suficiente y en presencia de un gradiente de temperatura, los átomos intersticiales como el hidrógeno tienden a fluir hacia las regiones que se hallan a mayor temperatura, como consecuencia de una mayor movilidad atómica y una solubilidad relativa más alta en dichas regiones, pudiendo ocurrir incluso pendiente arriba del gradiente de composición. Este fenómeno puede ser relacionado al efecto Ludwic-Soret en gases y soluciones y que fue ya identificado en metales por Darken [12-13].

En muchas prácticas industriales estándares, durante el enfriamiento de un componente el flujo de hidrógeno ocurre hacia el núcleo caliente del componente metálico, mientras el calor es extraído a través de toda su superficie. Sin embargo, si una pequeña región de la superficie de dicho componente fuera mantenida a temperatura suficientemente alta durante el proceso de enfriamiento, el hidrógeno no se acumularía en la región del núcleo sino que se dirigiría a la superficie mantenida a alta temperatura y de allí podría ser extraída del metal^[14].

Fig.3 muestra la evolución de distribución de hidrógeno durante tal operación. Una placa de las mismas dimensiones (25cm de espesor) que en el cálculo de Fig.1 es enfriada de 1600°C hasta justo encima de temperatura ambiente. La única diferencia con el cálculo mostrado en Fig.1(a) es que mientras se refrigera activamente una superficie de la placa ($h = 22 \cdot 10^3 \text{ Wm}^{-2}\text{K}^{-1}$) la superficie opuesta es mantenida a 1500°C durante los primeros 7200s. (2 horas), el tiempo necesario para reducir el contenido de hidrógeno global a la mitad del contenido inicial (de 2ppm a 0.99ppm).

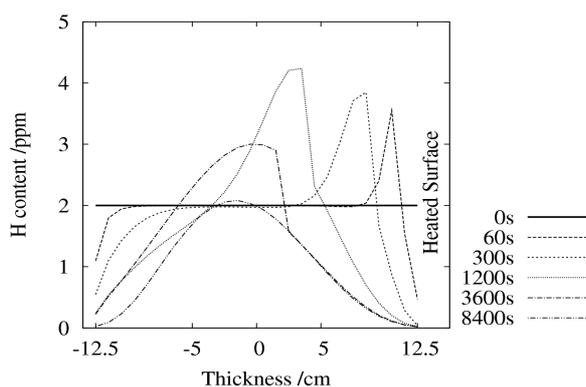


Figura 3. Redistribución de hidrógeno durante enfriamiento direccional de una placa de acero de 25cm de espesor, donde una de sus superficies es mantenida a 1500°C durante 7200s.

REFERENCIAS

[1] Clayton, C. Y., Foley, F. B., Laney, F. B. *Flaky and woody fractures in nickel-steel gun forgings*. Transactions of the Metallurgical Society of AIME. 1919, 62: 211-245.

[2] Hirth, J. P. *Effects of hydrogen on the properties of iron and steel*. Metallurgical Transactions A. 1980, 11A: 861-890.

[3] Krom, A. H. M. Bakker, A. *Hydrogen trapping models in steel*. Metallurgical and Materials Transactions B. 2000, 31B: 1475-1482.

[4] Olden, V. Thaulow, C. Johnsen, R. *Modelling of hydrogen diffusion and hydrogen induced cracking in supermartensitic and duplex stainless steels*. Materials and Design. 2008, 29: 1934-1948.

[5] Gaude-Fugarolas, D. *Hydrogen reduction during steel casting by thermally induced up-hill diffusion*. METAL2010, Roznov pod Radhostem, (Czech Republic), 2010

[6] Gaude-Fugarolas, D. *Modelling phase transformations on steel during induction hardening*. Mathematical Modelling and Information Technologies in Welding and Related Processes. Crimea (Ukraine), 2002.

Durante el tratamiento sugerido, aun se produce un severo pico de concentración, pero de magnitud más pequeña, y ocurriendo cuando el material presenta temperatura alta y es todavía capaz de disolver un gran contenido en átomos intersticiales. Tal y como avanza el tratamiento, parte del hidrógeno escapa a la atmósfera a través de la superficie calentada, y así ambos el contenido global y la magnitud del pico de concentración disminuyen. Al final del tratamiento el contenido global de hidrógeno ha sido reducido a 0.99ppm, más bajo que los 1.53ppm obtenidos durante un enfriamiento lento, y requiriendo sólo 8400s (2 horas y 20 minutos) en vez de 42 horas.

Del mismo modo, y teniendo en cuenta la geometría del componente y los requisitos de contenido en hidrógeno es posible de diseñar tratamientos térmicos optimizados para obtener un contenido final de hidrógeno apropiado, y limitando la magnitud del pico de concentración mediante el ajuste de la temperatura de tratamiento y severidad del enfriamiento.

3.CONCLUSIONES

Un modelo físico ha sido presentado, el cual permite una correcta descripción de la redistribución de hidrógeno durante un proceso industrial.

El modelo predice que durante un enfriamiento rápido, el contenido en hidrógeno se redistribuye formando picos de concentración que pueden alcanzar localmente niveles de concentración varias veces superiores al valor medio inicial.

Las transformaciones de fase y la temperatura a la que se producen influyen significativamente la redistribución de hidrógeno.

Finalmente, ha sido presentado un método que permite reducir el contenido de hidrógeno en el metal mediante la imposición de controlados gradientes de temperatura.

[7] Gaude-Fugarolas, D. *Modelling Induction Hardening*. Saarbrüchen (Germany): VDM Verlag Dr. Muller, 2008

[8] Poirier, D. R. Geiger, G. H. *Transport phenomena in materials processing*. Warrendale (US): The Minerals, Metals & Materials Society, 1994.

[9] Fast, J. D. *Interaction of Metals and Gases*. Vol.1&2. London: Macmillan, 1965 & 1971.

[10] Ågren, J. *Numerical treatment of diffusional reactions in multicomponent alloys*. Journal of Physics and Chemistry of Solids. 1982, 43: 385-391.

[11] Bockris, J. O'M. Beck, W. Genshaw, M. A. Subramanyan, P. K. Williams, F. S. *The effect of stress on the chemical potential of hydrogen in iron and steel*. Acta Metallurgica, 1971, 19: 1209-1218.

[12] Chipman, J. *The Soret effect*. Journal of the American Chemical Society, 1926, 48: 2577-2589.

[13] Darken, L. S. Oriani, R. A. *Thermal diffusion in solid alloys*. Acta Metallurgica, 1954, 2: 841-847.

[14] Gaude-Fugarolas, D. *Method for the reduction of interstitial elements in cast alloys and system for performing said method*. PCT Patent Application (pending).