



Técnicas de ensayo para la determinación de la solubilidad y la difusividad del hidrógeno en aceros

Luis Borja Peral Martínez

luisborja@uniovi.es



**Comportamiento en servicio de componentes de acero en contacto con hidrógeno a presión**

(PID2021-124768OB-C22)

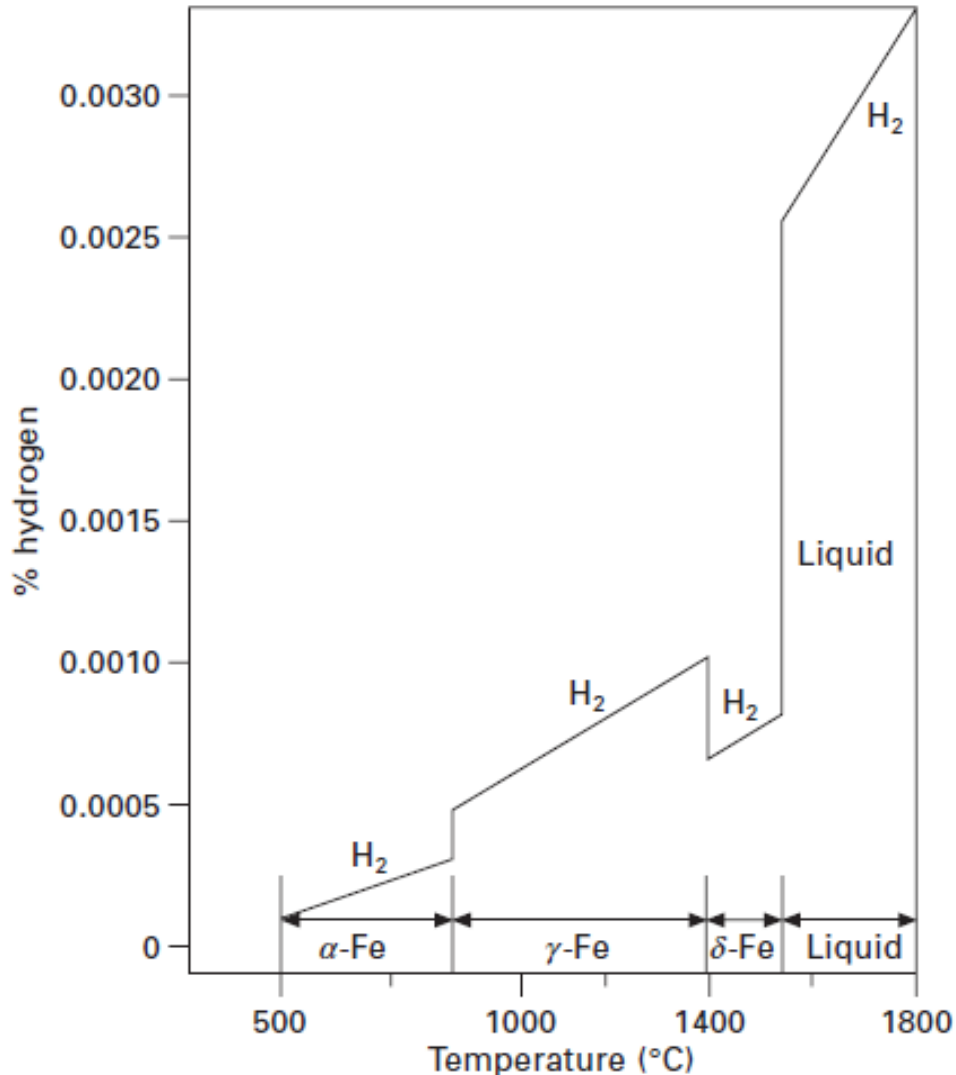
Parque Tecnológico de Gijón  
23 de Mayo del 2024



SimuMecaMat

Simulación Numérica, Modelización, Caracterización Mecánica y Optimización Microestructural de Componentes Industriales

# Solubilidad del H en la red del Fe



$$\text{Fe-}\alpha \text{ (BCC)} \rightarrow S(T) = 3.3 \cdot 10^{-5} \exp - \frac{28600}{RT} \quad [\text{wt ppm} / \text{Pa}^{0.5}]$$

$$\text{Fe-}\gamma \text{ (FCC)} \rightarrow S(T) = 33.1 \exp - \frac{11080}{RT} \quad [\text{wt ppm} / \text{Pa}^{0.5}]$$

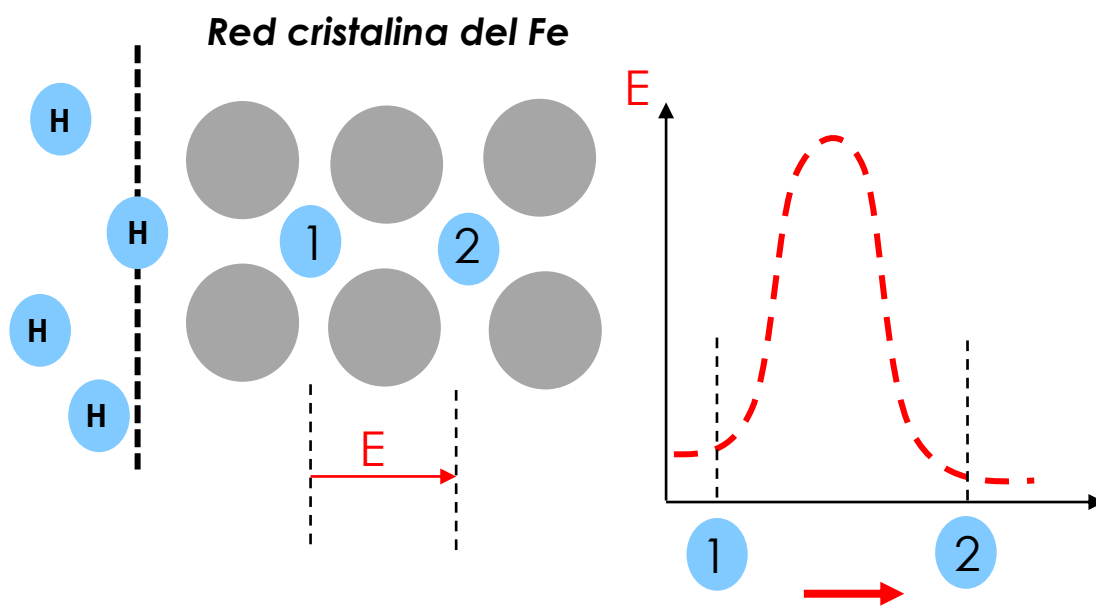
Fe	S (wt ppm)
$\alpha$ (BCC)	$8.4 \cdot 10^{-8}$ (20°C y 101325 Pa)
$\gamma$ (FCC)	111.5 (20°C y 101325 Pa)

Table 2.2 Typical laws used in industry to fit hydrogen solubility and diffusion laws in conventional steel grades

Grade	Diffusion law $D(T)$ ( $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ )	Solubility law $S(T)$ ( $\text{mol m}^{-2} \text{Pa}^{-0.5}$ )	Reference
2.25Cr1Mo	$2.28 \times 10^{-7} \exp(-16936/RT)$	$0.592 \exp(-27079/RT)$	[13]
2.25Cr1MoV	$6.70 \times 10^{-7} \exp(-30034/RT)$	$0.036 \exp(-6943/RT)$	[21]
3Cr1MoV	$2.50 \times 10^{-7} \exp(-25346/RT)$	$2.59 \times 10^{-2} \exp(-6182/RT)$	[13]
9Cr1MoV	$6.54 \times 10^{-7} \exp(-24902/RT)$	$0.337 \exp(-21504/RT)$	[13]
AISI 304	$7.69 \times 10^{-7} \exp(-53300/RT)$	$0.151 \exp(-4500/RT)$	[13]

# Difusividad del H en la red del Fe

Fe	FEA	D (m <sup>2</sup> /s)	
α (BCC)	0.68	2.6 · 10 <sup>-8</sup> (500°C)	9.3 · 10 <sup>-9</sup> (20°C)
γ (FCC)	0.74	1.3 · 10 <sup>-10</sup> (500°C)	1.3 · 10 <sup>-16</sup> (20°C)

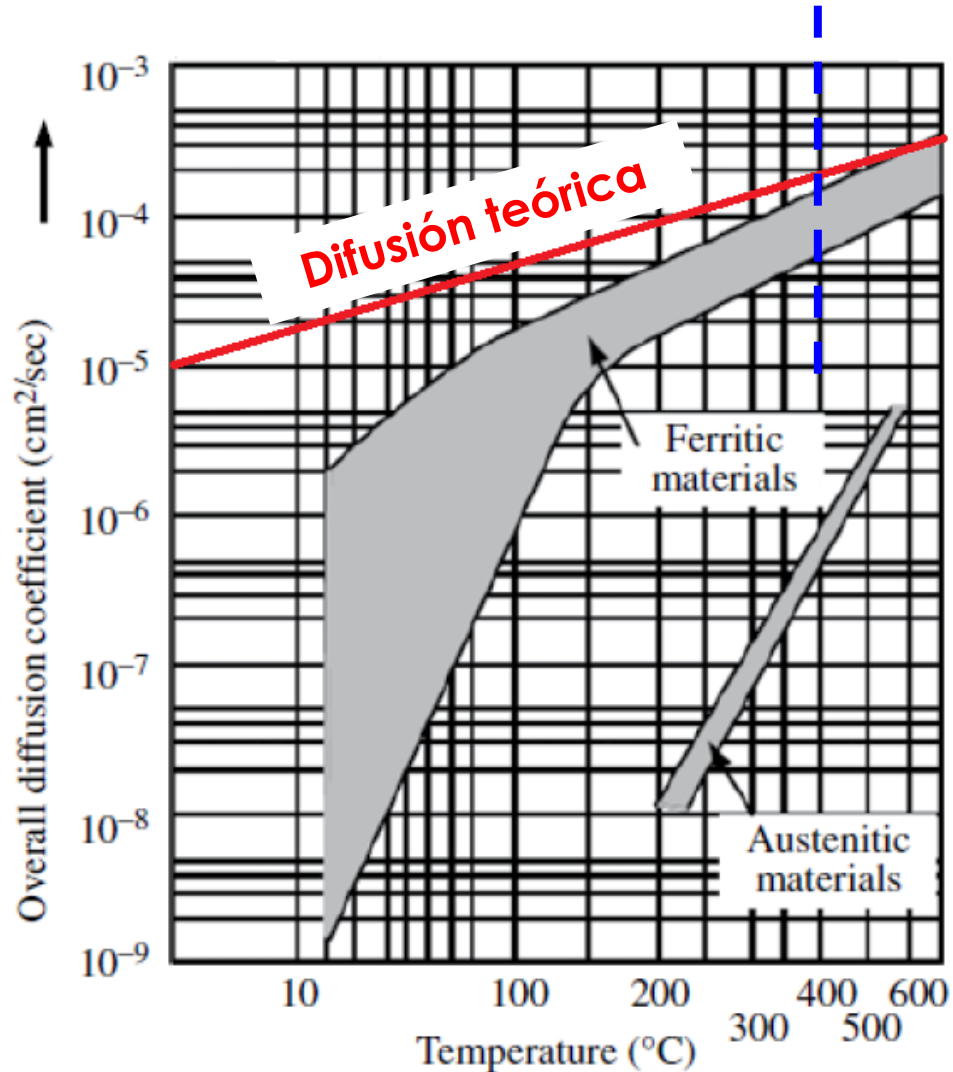


**Ley de Arrhenius**  $D = D_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$

$$D(\text{Fe} - \alpha) = 5.12 \cdot 10^{-4} \exp\left(-\frac{4150}{RT}\right)$$

$$D(\text{Fe} - \gamma) = 5.8 \cdot 10^{-3} \exp\left(-\frac{53800}{RT}\right)$$

# Atrapamiento de hidrógeno

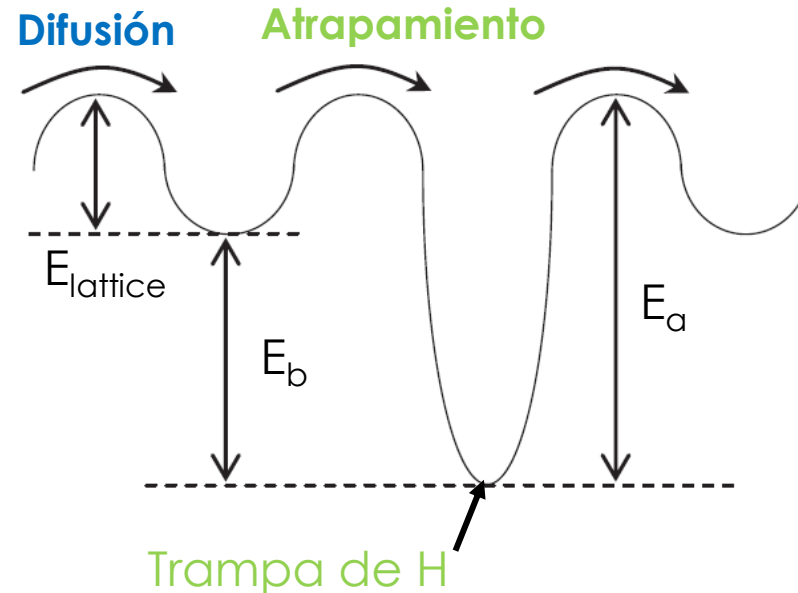


Lippold JC (2015)

**Trampas de hidrógeno:** regiones microestructurales caracterizadas por poseer un volumen libre mayor: lugares vacantes, dislocaciones, bordes de grano, precipitados, diferentes tipologías de carburos, etc.

Reversibles  $\rightarrow E_b < 40$  kJ/mol

Irreversibles  $\rightarrow E_b > 40$  kJ/mol



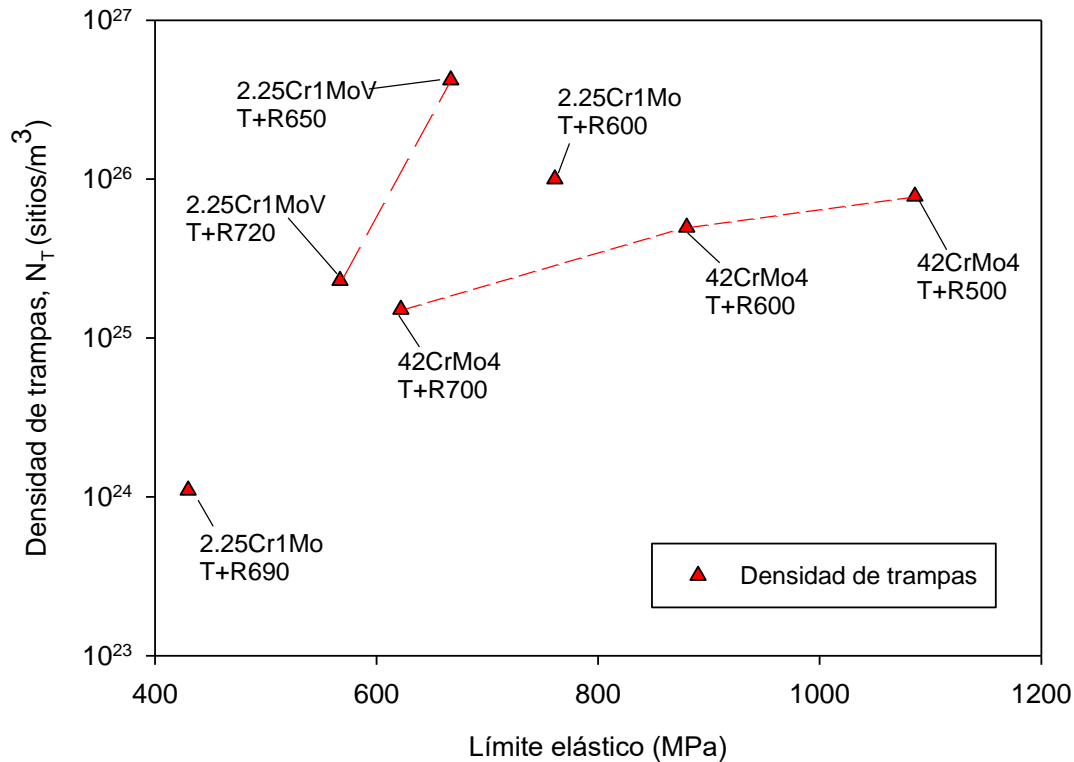
$E_b$  (energía de la trampa)

$N_T$  (densidad de trampas)

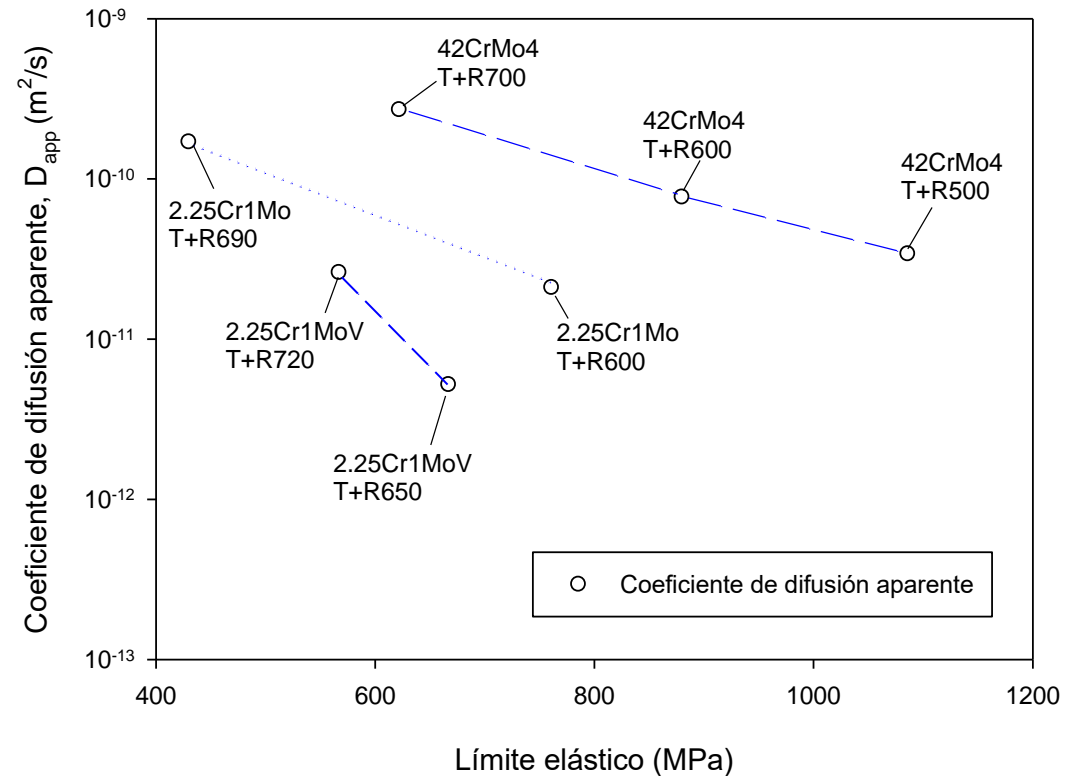
$D_{app}$  (Coef. difusión aparente)

# Aceros para almacenamiento de hidrógeno

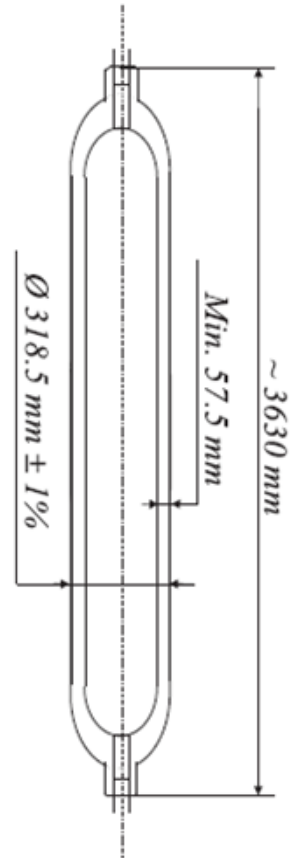
## Aceros Cr-Ni-Mo (0.1-0.4% C)



$N_T$  en función del límite elástico



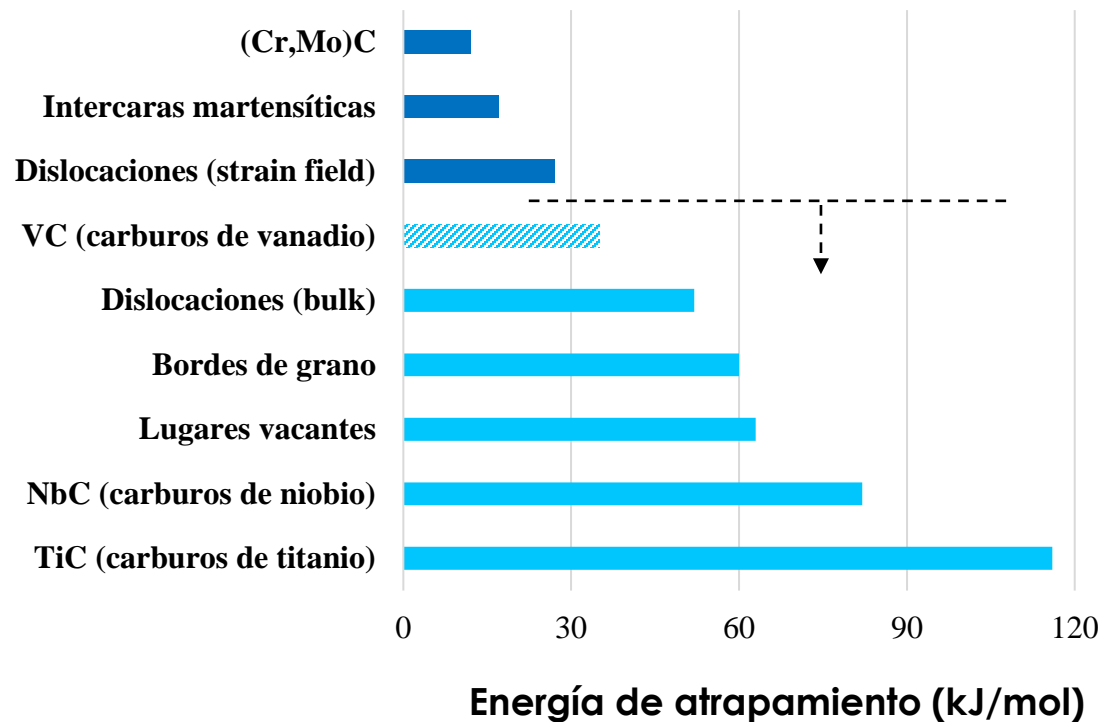
$D_{app}$  en función del límite elástico



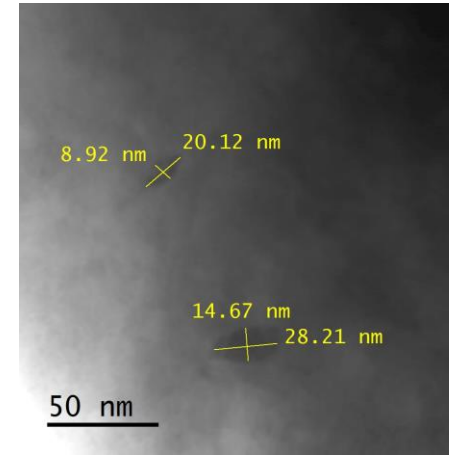
Al aumentar el límite elástico → ↑ aumenta la densidad de trampas y ↓ difusividad

# Energías de atrapamiento

Energías de atrapamiento de hidrógeno de diferentes singularidades microestructurales



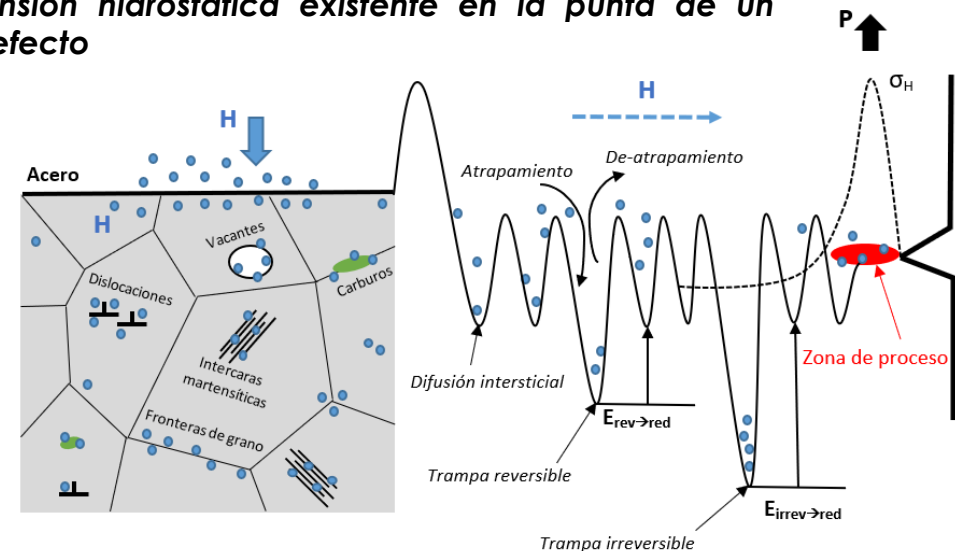
La distribución homogénea de trampas fuertes (>40 kJ/mol) en la microestructura puede evitar que el hidrógeno difunda hacia las zonas potencialmente fragilizantes, como grietas o entallas.



VC (coherentes)  
35-40 kJ/mol



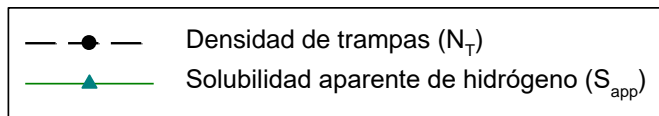
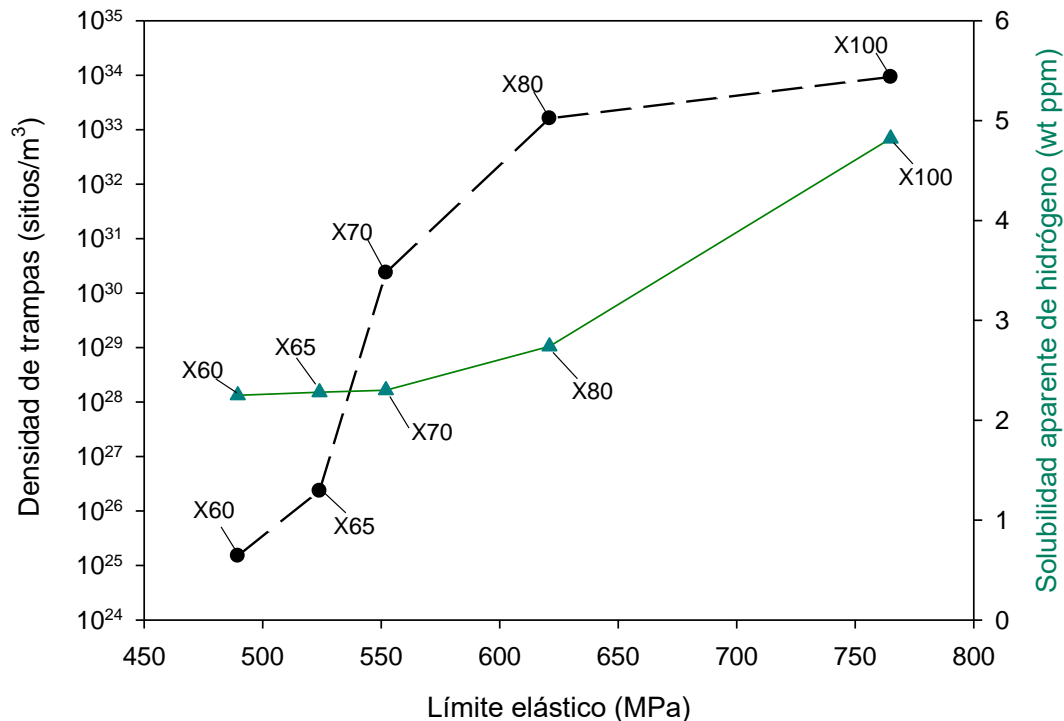
Difusión de hidrógeno motivada por la fuerte tensión hidrostática existente en la punta de un defecto



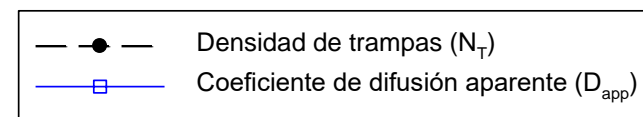
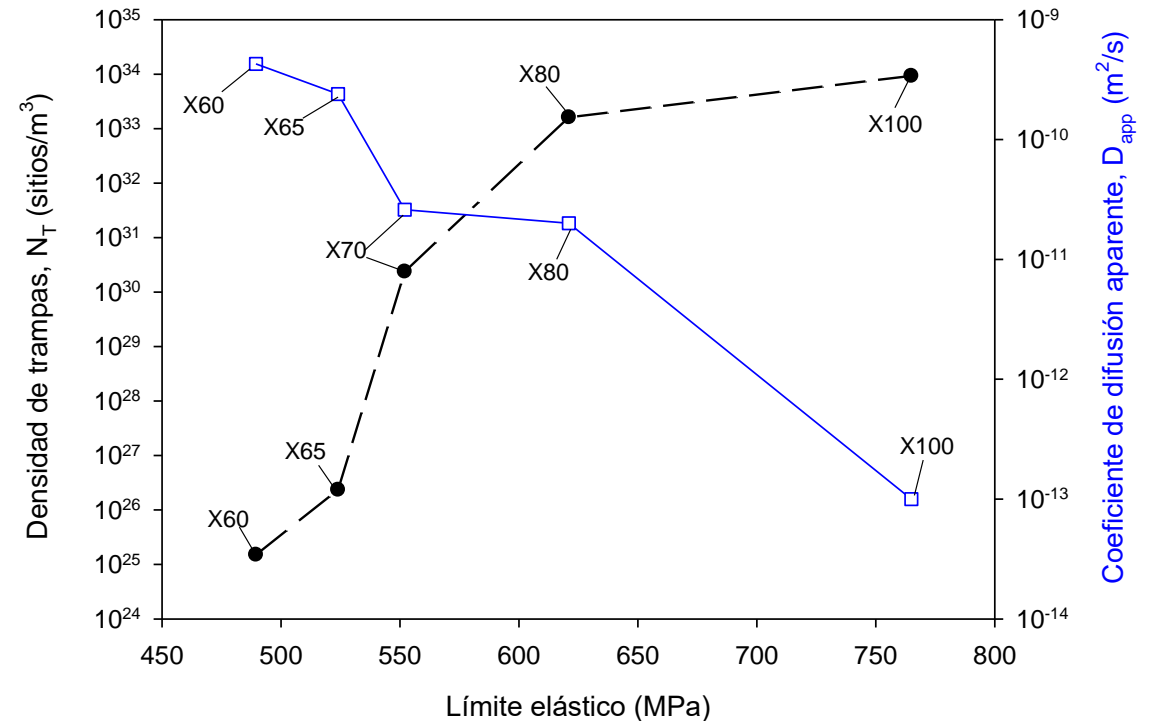
# Aceros para distribución de hidrógeno

## Aceros API 5L

$N_T$  y  $S_{app}$  en función del límite elástico

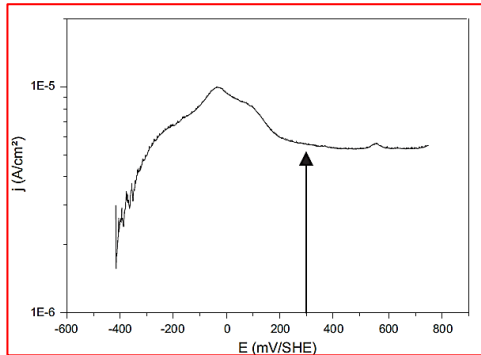


$N_T$  y  $D_{app}$  en función del límite elástico



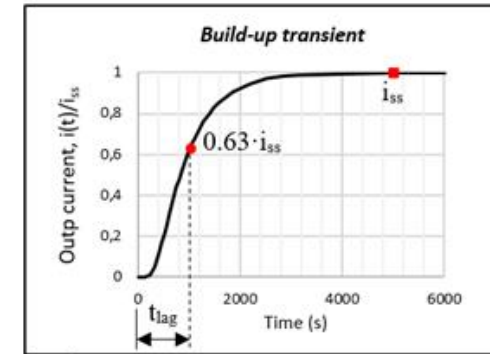
X60-X65: Influencia de la intercara ferrita/cementita: 18 kJ/mol a 43 kJ/mol

# Permeación electroquímica de hidrógeno

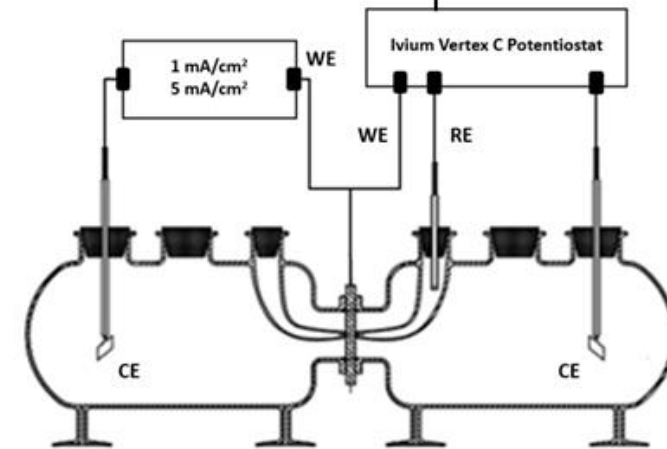
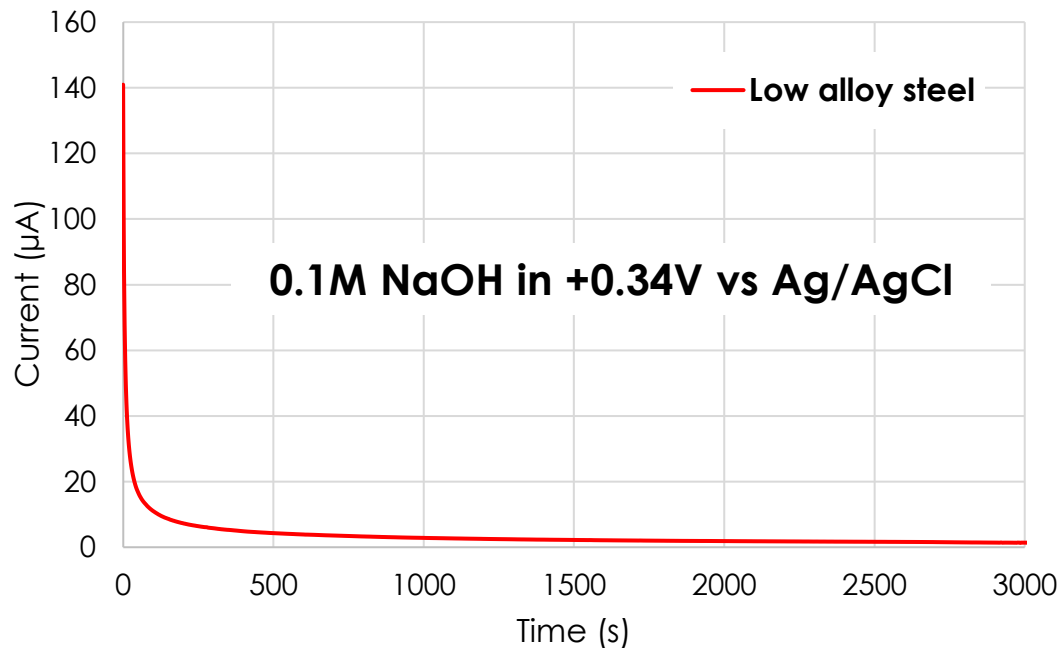


$$D_{app} = \frac{L^2}{6t_{lag}}$$

$$C_{app} = \frac{M_H}{\rho_{Fe}} \frac{i_{ss} L}{F D_{app}}$$



Corriente residual

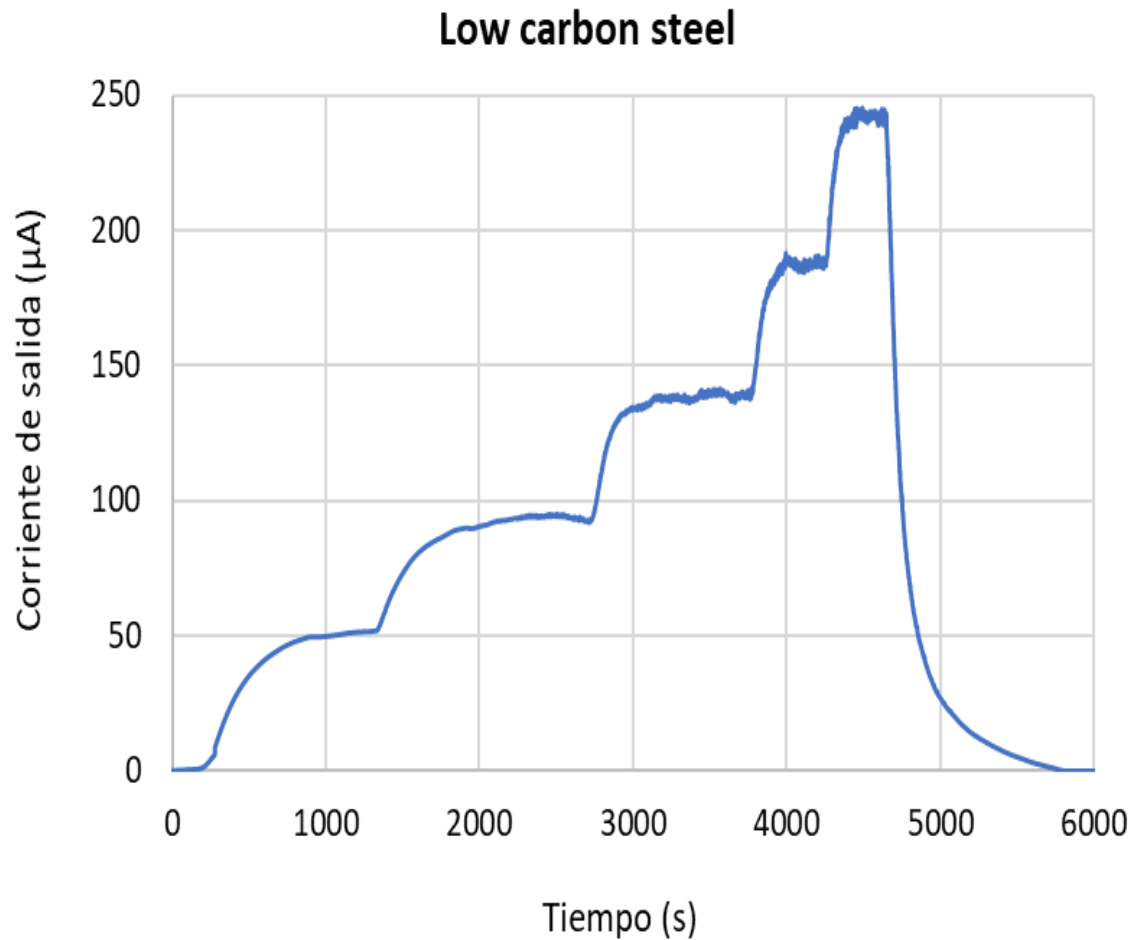


Entry side  $\xrightarrow{\text{Diffusion}}$  Exit side  
 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+0.25g/L As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (pH~1)      0.1M NaOH (pH~12)  
 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (pH~1)  
 0.1M NaOH (pH~12)  
 3.5% NaCl (pH~6.7)

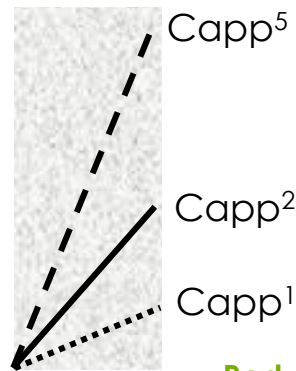
WE: working electrode (steel)  
 RE: reference electrode. Ag/AgCl  
 CE: Counter electrode. Pt



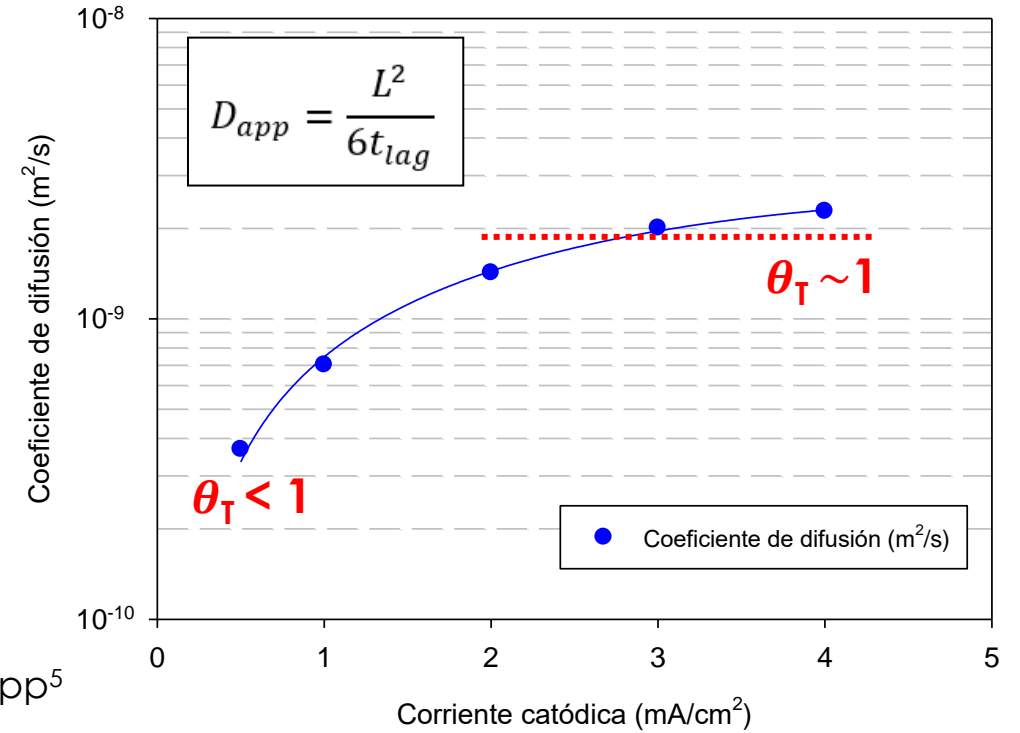
# Permeación electroquímica de hidrógeno



Oxidación H:  $H \rightarrow H^+ + e^-$



Reducción: 0.5 a 4 mA/cm<sup>2</sup>



Alta densidad de ocupación:  $\theta_T = 1$

$$N_t = \frac{C_{0app}}{3} \left( \frac{D_{LFe}}{D_L} - 1 \right) \cdot N_A$$

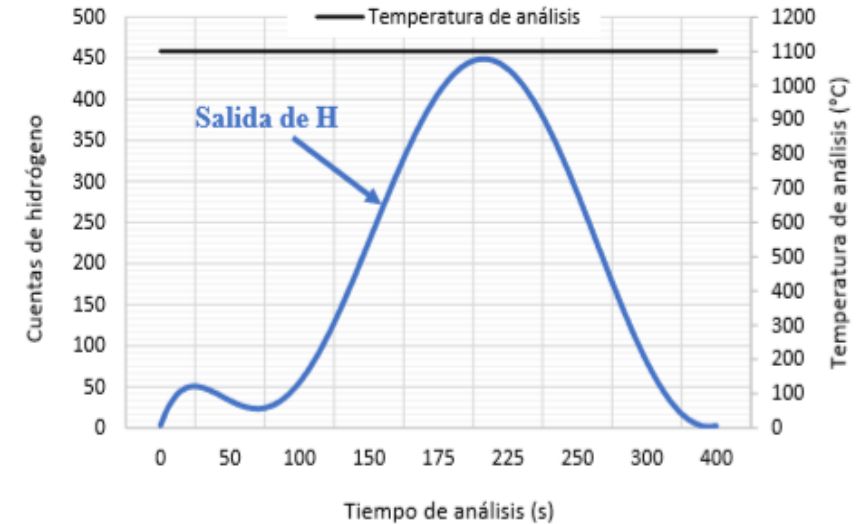
# Análisis térmico diferencial (TDA)

## Extracción de hidrógeno en caliente

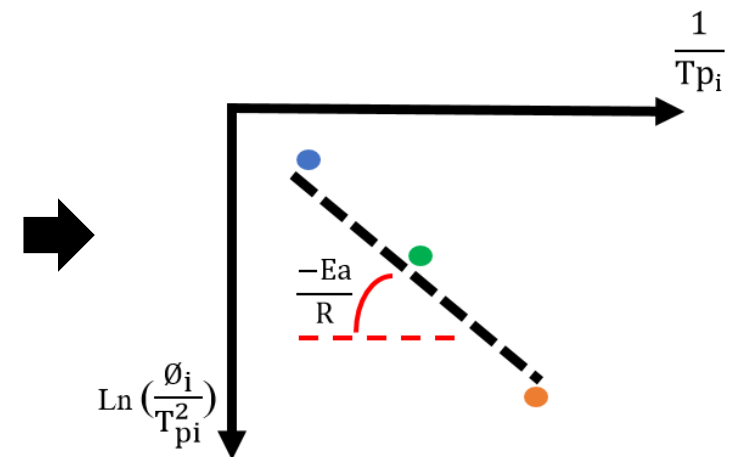
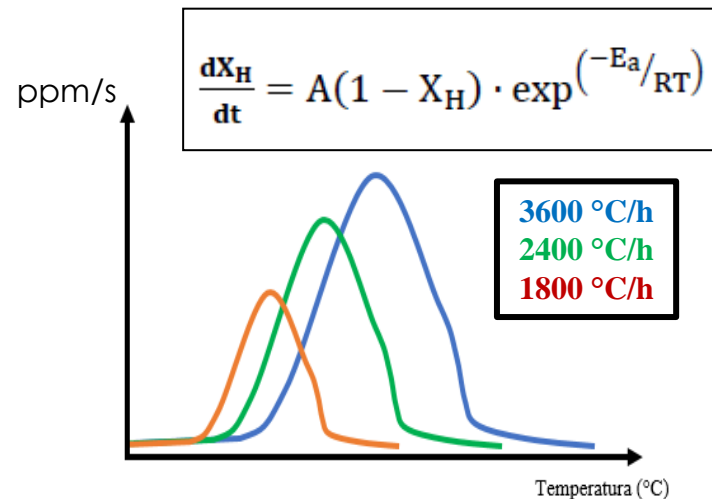
Contenido de H<sub>2</sub> (ppm)



Analizador de H LECO DH 603

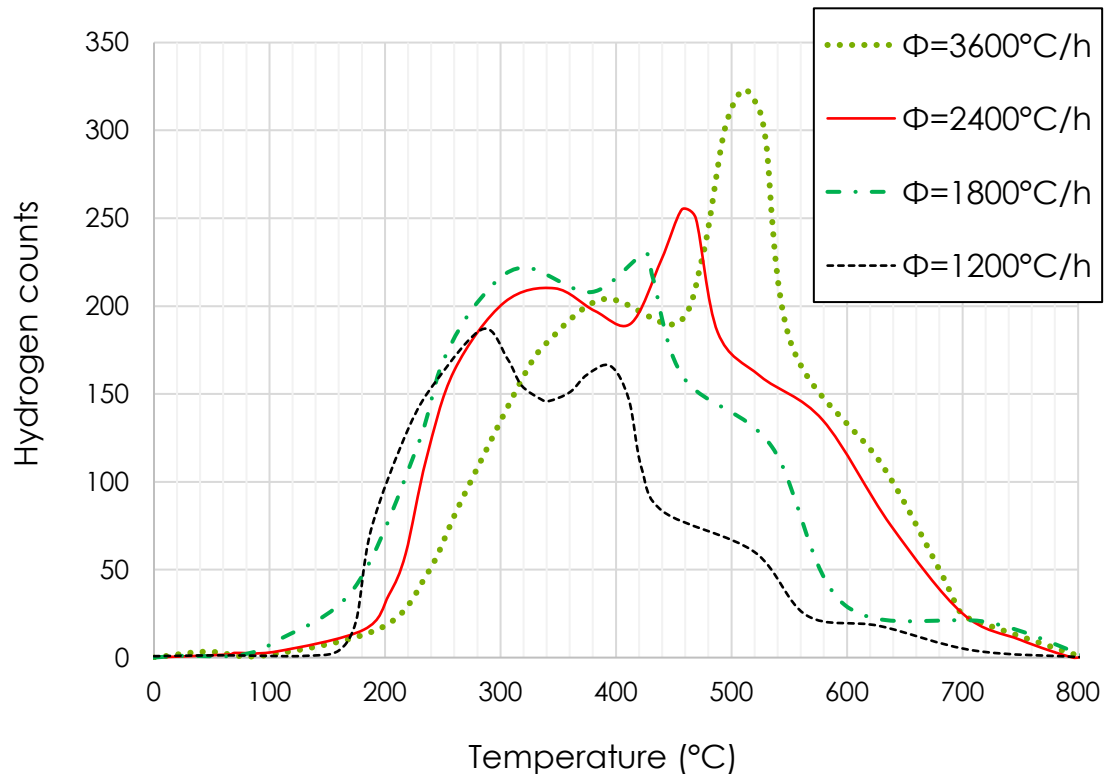


## Perfiles de desorción de hidrógeno a diferentes temperaturas (TDS)



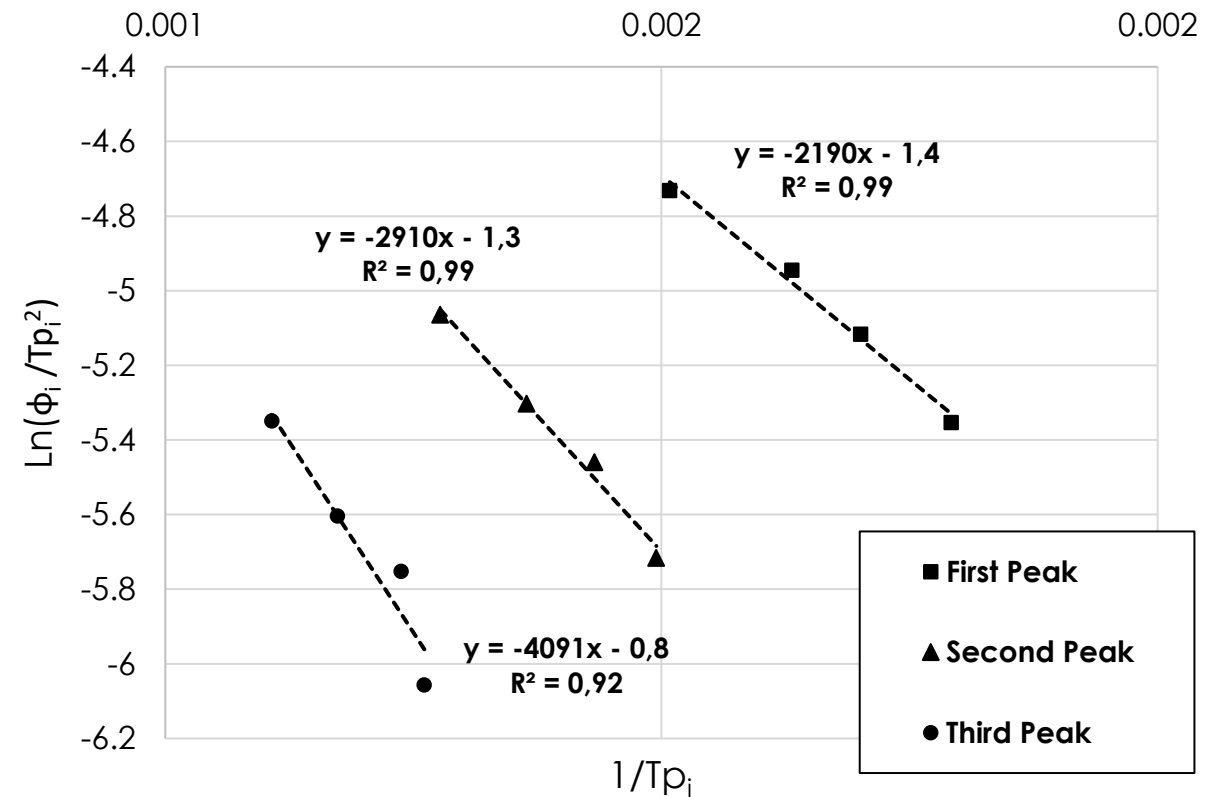
# Análisis térmico diferencial (TDA)

## Acero (0.17%C) bonificado (T+R)

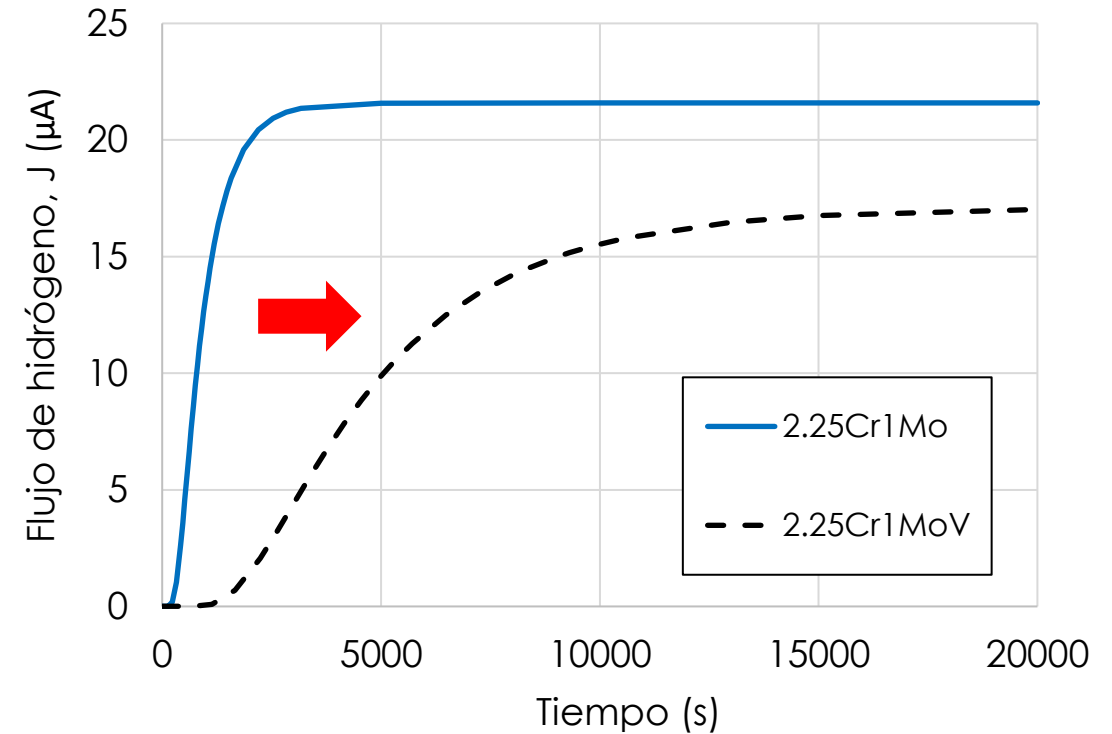
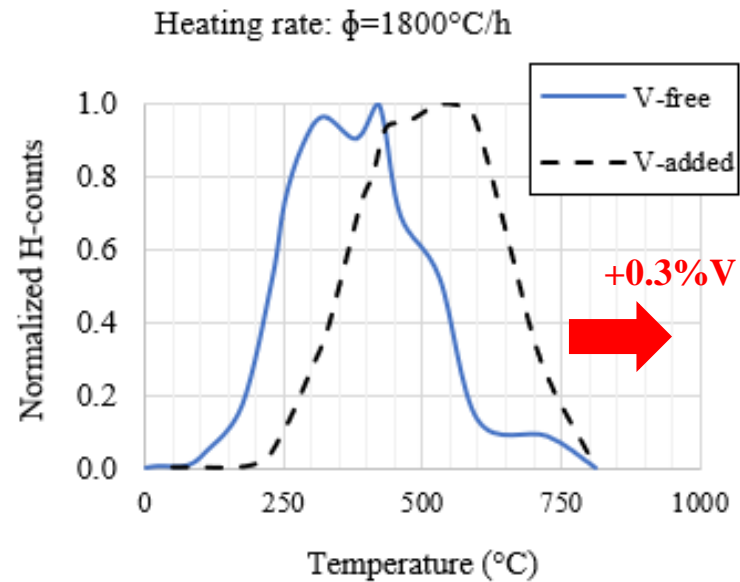
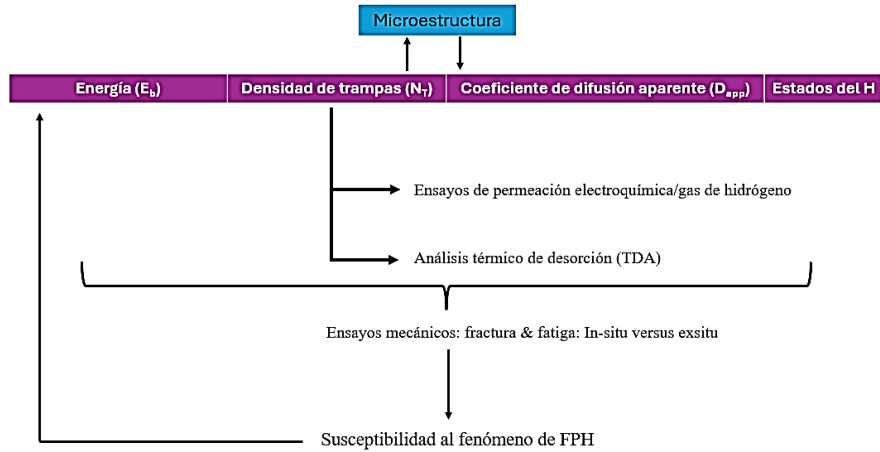


$E_a$ (kJ/mol)	$E_b$ (kJ/mol)	Trapping site
34.0	26.0	Dislocations
24.4	16.4	Martensitic interfaces
18.2	10.2	MC

## ATRAPAMIENTO DE HIDRÓGENO



# Conclusiones



Steel	$C_{app}$ (wt ppm)	$D_{app}$ ( $\text{m}^2/\text{s}$ )	$N_T$ (sites/ $\text{m}^3$ )	$E_b$ (kJ/mol)
V-free	1.7	$1.7 \cdot 10^{-10}$	$10^{24}$	30
V-added	7.1	$2.6 \cdot 10^{-11}$	$10^{25}$	35-40



Técnicas de ensayo para la determinación de la solubilidad y la difusividad del hidrógeno en aceros

Luis Borja Peral Martínez

luisborja@uniovi.es



Comportamiento en servicio de componentes de acero en contacto con hidrógeno a presión

(PID2021-124768OB-C22)

Parque Tecnológico de Gijón  
23 de Mayo del 2024



SimuMecaMat

Simulación Numérica, Modelización, Caracterización Mecánica y Optimización Microestructural de Componentes Industriales