



**UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA**  
**FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS**  
**DEPARTAMENTO DE FÍSICA**

Tesis presentada para optar al grado de  
Doctor de la Facultad de Ciencias Exactas

**Estudio de efectos de hidrogenación cíclica en  
aleaciones metálicas con vistas a aplicaciones  
tecnológicas**

**Rubén Antonio Quille Ramos**

Director: Prof. Dr. Alberto F. Pasquevich

Co-directora: Prof. Dra. Laura C. Damonte

**2016**

# A Maestra Vida

# ÍNDICE

	Pág.
<b>CAPÍTULO 1.- INTRODUCCIÓN</b>	<b>14</b>
1.1. REFERENCIAS	18
<b>CAPÍTULO 2.- HIDRÓGENO EN MATERIALES</b>	<b>19</b>
2.1. DAÑO POR HIDRÓGENO	20
2.2. SISTEMA DE HIDRÓGENO-PALADIO	21
2.3. TERMODINÁMICA DEL SISTEMA Pd-H	24
2.4. UBICACIÓN DEL ÁTOMO DE H EN PALADIO	28
2.5. INTERACCIÓN SUPERFICIAL DE HIDRÓGENO EN METALES	30
2.6. DIFUSIÓN EN SÓLIDOS	33
2.6.1. Teoría Continua de la Difusión	33
2.6.2. Primera Ley de Fick	33
2.6.3. Segunda Ley de Fick	34
2.7. REFERENCIAS	36
<b>CAPÍTULO 3.- TÉCNICAS EXPERIMENTALES Y PREPARACIÓN DE MUESTRAS</b>	<b>37</b>
3.1. TÉCNICAS	37
3.1.1. Correlación Angulares Perturbadas	38
3.1.2. Aniquilación de Positrones	43
3.1.3. Difracción de Rayos X	51
3.2. PREPARACIÓN DE MUESTRAS	51
3.3. CARACTERIZACIÓN DE MUESTRAS	53
3.3.1. Análisis Químico	53
3.3.2. Metalografía y Microdureza	54

3.4.	REFERENCIAS	59
<b>CAPÍTULO 4.- ANALISIS DE LAS PIEZAS DEL MOTOR</b>		<b>60</b>
4.1.	MOTOR DE COMBUSTIÓN INTERNA	61
4.1.1.	Modificación del motor de combustión interna	62
4.2.	FUNCIONAMIENTO DEL MOTOR CI ADAPTADO PARA CH <sub>4</sub> -H <sub>2</sub> y NAFTA	64
4.3.	MUESTRAS EN EL SENO DEL MOTOR	69
4.3.1.	Medidas DRX	69
4.3.2.	Medidas PALS	76
4.4.	SISTEMA DE HIDROGENACIÓN DE LABORATORIO	77
4.5.	MUESTRAS EN EL SISTEMA DE HIDROGENACIÓN	80
4.5.1.	Medidas de absorción de hidrógeno	80
4.5.2.	Medidas PALS	83
4.6.	CONCLUSIONES	84
4.7.	REFERENCIAS	85
<b>CAPÍTULO 5.- EFECTOS DE HIDROGENACIÓN EN LÁMINAS DE PALADIO</b>		<b>86</b>
5.1.	ABSORCIÓN DE HIDRÓGENO EN PALADIO	87
5.2.	TRANSFORMACIONES ESTRUCTURALES EN LA ABSORCIÓN DE HIDRÓGENO	89
5.2.1.	Medidas DRX	89
5.2.2.	Medidas PAC	93
5.2.3.	Medidas PALS	96
5.2.4.	Análisis Morfológicos de muestras de Pd y Pd-H	99
5.3.	ESTUDIOS DE LA CINÉTICA DE ABSORCIÓN DE H	102
5.4.	CICLOS DE ABSORCIÓN-DESORCIÓN DE H EN Pd	107
5.5.	CONCLUSIONES	124

5.6. REFERENCIAS	127
<b>CAPÍTULO 6.- MODELADO DE LOS PROCESOS DE ABSORCIÓN-DESORCIÓN</b>	<b>128</b>
6.1. MODELOS TEÓRICOS	129
6.1.1. Modelo de Reacción Difusión Modificado	136
6.1.2. Modelo de Auer y Grabke	138
6.2. RESULTADOS NUMÉRICOS DEL MODELO RD	141
6.3. RESULTADOS NUMÉRICOS DEL MODELO DE AUER - GRABKE EXTENDIDO	146
6.4. REFERENCIAS	149
<b>CAPÍTULO 7.- CONCLUSIONES GENERALES</b>	<b>150</b>
APÉNDICE.-A	155
APÉNDICE.-B	158
APÉNDICE.-C	161

## Índice de figuras

Figura 2.1.	Datos de composición – presión del sistema hidrógeno-paladio para el caso de una membrana de Pd [4].	23
Figura 2.2.	Comparación de la solubilidad de hidrógeno en varios elementos de transición a una presión de gas de hidrógeno de 1 atm [3].	24
Figura 2.3.	Ubicación intersticial a) octaédrica y b) tetraédrica, en la red fcc Los círculos negros (●) son sitios de la red, mientras que los círculos (○) son sitios intersticiales [4].	28
Figura 2.4.	Diagrama de la energía potencial de una dimensión para un átomo de hidrógeno (I) y una molécula de hidrógeno (II) en función de la distancia a la superficie. En (a) el contacto con la superficie se alcanza mientras que en (b) este contacto se ve impedido [3].	31
Figura 2.5.	Ilustración esquemática de la primera ley de Fick.	34
Figura 3.1.	Esquema de la desexcitación en cascada de un núcleo con espín inicial $I_i$ , intermedio $I$ y final $I_f$ . El estado intermedio tiene un tiempo de vida medio $\tau$ .	38
Figura 3.2.	Esquema de la desintegración radiactiva del isótopo $^{111}\text{In}$ .	42
Figura 3.3.	El positrón procedente de la fuente penetra en la muestra donde experimenta los procesos de termalización y difusión para acabar aniquilándose con el electrón.	43
Figura 3.4.	Esquema de decaimiento radiactivo del $^{22}\text{Na}$ .	46
Figura 3.5.	Esquema de vista transversal del arreglo sándwich muestra-fuente de positrones- muestra.	47
Figura 3.6.	Esquema del equipo utilizado para las medidas de Espectroscopía de Aniquilación de Positrones en el modo medición de Vidas Medias. PM: fotomultiplicador, DISC: discriminador, D: retardo, TAC: convertidor de tiempo en amplitud, MCA: analizador multicanal.	47
Figura 3.7.	Esquema de desintegración de radiactiva del $^{60}\text{Co}$ .	48
Figura 3.8.	Resolución temporal obtenida con una fuente de $^{60}\text{Co}$ (curva de color rojo). Espectro PALS correspondiente a una muestra de Pd metálico (curva de color azul). El ancho a mitad de altura de la curva de resolución (Full Width at Half Maximum, FWHM) resultante es de 271 ps .	49

Figura 3.9. Fotografía de las piezas del motor utilizadas en la preparación de las muestras: a) válvula de admisión (parte superior) y válvula de escape (parte inferior), b) pistón y c) aros.	51
Figura 3.10. Fotografía de las muestras tornillos: i) válvula de admisión (a la izquierda) y válvula de escape (a la derecha) y d) pistón.	52
Figura 3.11. Imagen de microfotografía correspondiente a la válvula de admisión después de su tratamiento térmico a 900 °C. Se observa una microestructura templada y revenida. En este caso sin presencia de carburos.	56
Figura 3.12. Imagen de microfotografía correspondiente a la válvula de escape después de su tratamiento térmico a 900 °C. Se observa una microestructura templada y revenida, con presencia de carburos (algunos carburos se indican encerrados en circunferencias amarillas).	56
Figura 3.13. Imagen de microfotografía correspondiente al pistón después de su fundición. En la microestructura se observa las microdentritas (encerradas en circunferencias de color amarillo) producido del propio tratamiento térmico del material.	57
Figura 3.14. Microfotografía correspondiente al aro después de su tratamiento térmico a 900 °C. La capa de cromo que cubría a la muestra aro se desprende después del tratamiento térmico.	57
Figura 3.15. Imágenes SEM de las muestras piezas del motor obtenido de cada tornillo fabricado a excepción de la muestra aro: a) pistón, b) aro, c) válvula de admisión y d) válvula de escape.	58
Figura 4.1. Motor de combustión interna Villa de cuatro tiempos, monocilíndrico, refrigerado por aire, para funcionar con nafta.	61
Figura 4.2. (a) Tapa de la cámara de combustión (vista interna). (b) Tapa de la cámara de combustión con los agujeros realizados, mostrando algunos de los tornillos portamuestras. (c) Vista externa de la tapa modificada.	63
Figura 4.3. A la izquierda se muestra el motor antes de que se modifique el tubo de escape. A la derecha se observa el tubo de escape adaptado para la inserción del sensor de temperatura y el sensor Lambda.	63
Figura 4.4. Motor de combustión interna adaptado para funcionar con: nafta y GNC-H <sub>2</sub> .	64
Figura 4.5. Se muestra las tres lámparas óhmicas utilizadas en los ensayos con el motor disipando un total de 600 watts.	65
Figura 4.6. Motor con los dos tubos de mezcla CH <sub>4</sub> -H <sub>2</sub> que están conectados mediante una manguera de plástico por donde fluye el combustible a baja presión hacia el motor.	66

- Figura 4.7. Curvas de temperatura en función del tiempo del sensor de temperatura ubicado a 0 mm (parte superior) y 5 mm (parte inferior) del nivel de superficie de la tapa de la cámara de combustión (lado interior). Las medidas se tomaron minutos después de poner en funcionamiento el motor primero con nafta (puntos azules) y posteriormente con la mezcla CH<sub>4</sub>-H<sub>2</sub> (puntos rojos). 68
- Figura 4.8. Difractograma correspondiente a la muestra pistón (PI) antes de su exposición al funcionamiento del motor utilizando como combustible la mezcla de CH<sub>4</sub> – H<sub>2</sub>. La indexación corresponden a la estructura fcc del Al (círculo de color rojo) y Si (cuadrado de color azul). 70
- Figura 4.9. Difractograma correspondiente a la muestra de pistón después de su exposición al funcionamiento del motor utilizando como combustible mezcla de CH<sub>4</sub> –H<sub>2</sub>. No se observa modificación alguna con respecto del anterior espectro de rayos X, denominado antes **PI**. 78
- Figura 4.10. Difractogramas correspondiente a las muestras de válvula de admisión (VA) antes (parte superior) y después (parte inferior) de su exposición al funcionamiento del motor utilizando como combustible la mezcla de CH<sub>4</sub> –H<sub>2</sub>. La indexación corresponde a la estructura bcc del Fe. 71
- Figura 4.11. Difractogramas correspondientes a la muestra válvula de escape (VE) antes (parte superior) y después (parte inferior) de su exposición al funcionamiento del motor utilizando como combustible la mezcla de CH<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>. La indexación corresponden a la estructura fcc del Fe. 73
- Figura 4.12. Difractogramas correspondientes a las muestras de aro antes (parte superior) y después (parte inferior) de su exposición al funcionamiento del motor utilizando como combustible la mezcla de CH<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>. La indexación de los picos corresponde a la estructura bcc del Fe. 74
- Figura 4.13. Difractogramas correspondientes a la muestra de paladio (a) antes y (b) después de su exposición al funcionamiento del motor utilizando como combustible la mezcla de CH<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>. Las indexaciones corresponde a la estructura fcc del Pd. 75
- Figura 4.14. Se muestra el Sistema de Hidrogenación de Laboratorio utilizado en los ensayos de carga y descarga de hidrógeno en los distintos materiales estudiados. 77
- Figura 4.15. Esquema bloques del Sistema de hidrogenación de Laboratorio. 78
- Figura 4.16. Curva típica (curva roja) de absorción de hidrógeno en materiales donde la presión inicial está identificada como **P<sub>i</sub>** y la presión final como **P<sub>f</sub>**. La curva azul es el registro de la temperatura. 79

Figura 4.17. Curva de absorción correspondiente a la muestra de aro (curva roja) expuesto al gas de hidrógeno a una presión de 1 bar con tratamiento térmico de 900 °C (curva azul) durante 3 días.	80
Figura 4.18. Curva de absorción correspondiente a la muestra de aro (curva roja) expuesto al gas de hidrógeno a una presión inicial de 1000 mbar con tratamiento térmico de 125 °C (curva azul) durante 40 minutos.	81
Figura 4.19. Curva típica de absorción de hidrógeno en paladio tratada térmicamente a 1000 °C (línea de color rojo). La curva en color azul representa la temperatura en la muestra.	82
Figura 4.20. Curva típica de absorción de hidrógeno en paladio tratada térmicamente a 125 °C (curva roja). La curva en color azul representa la temperatura en la muestra.	82
Figura 5.1. Curvas de absorción de H en Pd, a distintas presiones iniciales de gas tratadas térmicamente durante 1 hora a 125 °C.	88
Figura 5.2. Concentración de H/Pd en función de la presión inicial de H <sub>2</sub> .	88
Figura 5.3. Difractogramas de rayos X correspondientes a muestras de Pd a distintas concentraciones de hidrógeno (x).	91
Figura 5.4. Parámetros de red obtenidos de los difractogramas de rayos X en función de la concentración de H (x). Las líneas de color rojo representa el valor $a=4,02 \text{ \AA}$ (Ficha PDF2 18-0951) [2] de la fase $\beta$ y las líneas de color verde representa el valor $a=3,89 \text{ \AA}$ (Ficha PDF2 46-1043) [2] de la fase $\alpha$ .	92
Figura 5.5. Difractograma simulado de rayos X correspondiente a una muestra de Pd perfectamente policristalina.	92
Figura 5.6. Espectros PAC (izquierda) para el <sup>111</sup> In en PdH <sub>x</sub> a 0 mbar, 250 mbar, 330 mbar, 600 mbar y 840 mbar y sus transformadas de Fourier (derecha). Las líneas sólidas en los espectros PAC son los resultados de ajustes por cuadrados mínimos a los puntos experimentales. Las líneas con puntos en la transformada de Fourier resultan de los ajustes y las líneas llenas son las transformadas de los espectros.	94
Figura 5.7. Variación de la distribución de GCE en función de la concentración de H en la lámina de Pd.	96
Figura 5.8. Vida media promedio de los positrones en paladio a distintas presiones iniciales del gas de hidrógeno.	95
Figura 5.9. Vida media promedio de los positrones en Pd a distintas concentraciones de H.	95

Figura 5.10. Se muestra la microfotografía SEM correspondiente a la muestra de Pd (etapa 1) con un aumento de 1200x. Se muestra los límites de grano (indicadas con flechas amarillas) de la lámina de Pd.	99
Figura 5.11. Microfotografía SEM con un aumento de 1200x correspondiente a la muestra de Pd2 (hidrogenada). Presencia de orificios indicadas con flechas de color amarillo. También se observan bandas de deslizamiento (indicadas con círculos).	100
Figura 5.12. Microfotografía correspondiente a la muestra Pd4 (muestra sin hidrógeno) tomada con el microscopio óptico.	101
Figura 5.13. Microfotografía correspondiente a la muestra Pd5 (muestra hidrogenada) tomada con el microscopio óptico. Límites de bordes de grano más pronunciados (indicadas con flechas de color rojo).	101
Figura 5.14. Curvas de absorción de H sobre superficie de Pd a distintos $t_e$ manteniendo fija la $P_i$ del gas.	103
Figura 5.15. Curvas de absorción de H sobre superficie de Pd a distintos $t_e$ manteniendo fija la $P_i$ del gas, en este caso las hidrogenaciones fueron realizadas 5 minutos después de su deshidrogenación.	104
Figura 5.16. Curva de absorción de H correspondiente al primer tratamiento de hidrogenación. La lámina de Pd fue expuesta a una temperatura de 125 °C durante 5 horas y a una presión inicial del gas de 600 mbar.	105
Figura 5.17. Curva de absorción de H correspondiente al segundo tratamiento de hidrogenación. En esta ocasión la lámina de Pd fue expuesta a la temperatura de 125 °C durante 20 minutos y a una presión inicial del gas de 600 mbar.	105
Figura 5.18. Curva de absorción de H correspondiente al tercer tratamiento de hidrogenación. Las condiciones experimentales fueron las mismas que el anterior experimento.	106
Figura 5.19. Curvas de absorción de H en Pd, correspondiente a la muestra Pd10, la curva azul se genera en la segunda hidrogenación y la curva roja corresponde a la tercera hidrogenación obtenida bajo las mismas condiciones de medida.	106
Figura 5.20. Curva de ciclos de absorción-desorción de H sobre Pd con tratamiento térmico a 125 °C y $t_e$ de 3 horas cada ciclo.	108
Figura 5.21. Curva de ciclos de absorción-desorción de H sobre Pd con tratamiento térmico a 125 °C y $t_e$ de 2 horas cada ciclo.	108
Figura 5.22. Curva de ciclos de absorción-desorción de H sobre Pd con tratamiento térmico a 125 °C y 30 minutos de duración por cada ciclo.	110

Figura 5.23. Número de átomos de H absorbidos por átomo de Pd en función del número de ciclos correspondiente a la muestra Pd0. El $t_e$ en cada tratamiento térmico fue de 30 minutos.	110
Figura 5.24. Curva de ciclos de absorción-desorción de H sobre Pd con tratamiento térmico a 125 °C y $t_e$ de 15 minutos por cada ciclo.	111
Figura 5.25. Número de átomos de H absorbidos por átomo de Pd en función del número de ciclos correspondiente a la muestra Pd0. El $t_e$ en cada tratamiento térmico fue de 15 minutos.	111
Figura 5.26. Curvas de ciclos de absorción-desorción de H sobre superficie de Pd para diferentes presiones iniciales: 1) 600 mbar; 2) 300 mbar y 3) 1000 mbar. La muestra fue identificada como Pd8.	113
Figura 5.27. Se muestra una curva de ciclos de absorción-desorción de H sobre Pd con tratamientos térmicos a 125 °C durante 15 minutos por cada ciclo, la $P_i$ fue de 600 mbar; la presión final se mantiene inalterable desde el primer ciclo.	113
Figura 5.28. Curvas de variación de concentración de H en muestra de Pd en función del número de ciclos de absorción y desorción para las cuatro series realizadas.	114
Figura 5.29. Ciclos de absorción-desorción de H sobre Pd con tratamientos térmicos a 125 °C durante 15 minutos por cada ciclo, la $P_i$ fue de 1000 mbar. La presión final (856 mbar) se mantiene inalterable durante toda la serie.	115
Figura 5.30. Resultado experimental de la absorción y desorción de H en muestra de Pd, a una $P_i$ de 600 mbar con tratamientos térmicos de 125°C durante 15 minutos por cada ciclo, esta curva corresponde a la serie 1. La muestra se identificó como Pd11.	116
Figura 5.31. Resultado experimental de la absorción y desorción de H en muestra de Pd, a una $P_i$ de 600 mbar con tratamientos térmicos de 125°C durante 15 minutos por cada ciclo, esta curva corresponde a la serie 2.	116
Figura 5.32. Resultados de la curva identificada como serie 3 las condiciones experimentales se mantuvieron con respecto a la serie 1, se observa que la curva se estabiliza a partir del cuarto ciclo a una presión final de 389 mbar.	117
Figura 5.33. Resultado de la curva identificada como serie 4, las condiciones experimentales se mantuvieron con respecto a la serie 1, se observa que la curva se estabiliza desde el primer ciclo.	117
Figura 5.34. Se muestra la variación de concentración de H en función de número de ciclos para cada serie de la muestra de paladio Pd11.	118
Figura 5.35. Curva de absorción-desorción de H en Pd, con descarga en baja presión. Se muestran los valores de la concentración de H en Pd para algunos ciclos.	120

Figura 5.36. Curva de absorción-desorción de H sobre superficie de Pd. Al finalizar la primera etapa del proceso el paladio cargado de H fue expuesto durante 7 días en atmósfera de aire, posteriormente fue colocado en el sistema de hidrogenación a la misma $P_i$ .	122
Figura 5.37. Curva de absorción-desorción de H sobre superficie de Pd. Al finalizar la primera etapa del proceso el paladio cargado de H fue expuesto durante 15 días en atmósfera de aire, posteriormente fue colocado en el sistema de hidrogenación a la misma $P_i$ .	123
Figura 6.1. Mecanismo secuencial para el ingreso del hidrógeno a través de la lámina de Pd.	130
Figura 6.2. Se muestran los valores $n_{out1}(t_i) = n_0 - n_i$ obtenidos utilizando la ecuación 6.26 (puntos azules). Los valores $n_{out2}(t)$ (curva continua verde) fueron calculados integrando, por iteraciones sucesivas, la ecuación 6.23.	139
Figura 6.3. Se muestran los registros de presión y temperatura obtenidos con la muestra Pd10 (capítulo 5, página 125) siguiendo a dos tratamientos de hidrogenación casi equivalentes. En las abscisas se muestra el tiempo en segundos y en las ordenadas, la presión (p) en milibar y la temperatura (T) en grados celsius.	141
Figura 6.4. Modelo (curva azul) para el ciclo de absorción de la muestra Pd10 de doble pendiente (curva verde) (Fig. 6.3) obtenido para el conjunto de datos "Datos 1" (Error = 0,1362) (Apéndice C).	141
Figura 6.5. a) variación de la concentración x de hidrógeno absorbido calculada a partir de los datos obtenidos del análisis de la figura 6.3. b) número de moléculas de hidrógeno externos a la lámina (curva azul), y átomos absorbidos en la capa atómica superficial (curva verde), en la sub-superficie (curva roja) y en el bulk de la semi lámina (curva celeste).	142
Figura 6.6. Modelo (curva azul) para el ciclo de absorción de la muestra Pd10 de doble pendiente (curva verde) (Fig. 6.3) obtenido para el conjunto de datos "Datos 2" (Error = 0,5956) (Apéndice C).	142
Figura 6.7. a) variación de la concentración x de hidrógeno absorbido calculada a partir de los "datos 2" (Apéndice C). b) número de moléculas de hidrógeno externos a la lámina (curva azul) y átomos absorbidos en las capas atómicas superficiales (curva verde), en la subsuperficie (curva roja) y en el bulk de la semi lámina (curva celeste).	143
Figura 6.8. Modelo (curva azul) para el ciclo de absorción de la muestra Pd10 con pendiente única (curva verde) (Fig. 6.3) obtenido para el conjunto de datos "Datos 3" (Apéndice C) (Error = 0.5540).	144

Figura 6.9.	a) variación de la concentración $x$ de hidrógeno absorbido calculada a partir de los “datos 3” (Apéndice C). b) número de moléculas de hidrógeno totales (curva violeta) y externas a la lámina (curva azul), átomos absorbidos en la capa atómica superficial (curva verde), átomos absorbidos en la sub- superficie (curva roja) y en el bulk de la semi lámina (curva celeste).	144
Figura 6.10.	Ciclos de absorción-desorción, con reducción de presión intermedia. Se muestran la presión del gas, medida en milibar (curva azul) y la temperatura del metal en grados K (curva verde).	145
Figura 6.11.	Se muestran superpuestas las curvas de presión experimental (curva verde) con la presión esperada con el modelo AGE (curva azul)	146

## Índice de tablas

Tabla 3.1.	Escalas de tiempo características de varios procesos de aniquilación de positrones en la materia.	44
Tabla 3.2.	Análisis químico de las piezas del motor, los valores son expresados en porcentaje de masa (% masa). VA: válvula de admisión y VE: válvula de escape.	54
Tabla 3.3.	Valores de dureza de las piezas del motor después de los tratamientos térmicos.	59
Tabla 4.1.	Valores promedio de temperatura e índice Lambda obtenidos usando como combustible nafta y $\text{CH}_4\text{-H}_2$ .	68
Tabla 4.2.	Resultados del tiempo de vida media $\tau_1$ de los positrones en las muestras piezas del motor (pistón, válvula de admisión VA, válvula de escape VE, aro) y muestra de Pd, antes y después de la exposición a la mezcla de $\text{CH}_4\text{-H}$ .	76
Tabla 4.3.	Resultados de tiempo de vida media $\tau_1$ de los positrones en las muestras piezas del motor (pistón, válvula de admisión, válvula de escape, aro): antes y después de la exposición en atmósfera de hidrógeno (Datos correspondientes a tratamientos térmicos a $1000\text{ }^\circ\text{C}$ ).	83
Tabla 6.1.	Resumen de las parámetros para el modelo, obtenido de ref. [10] para sistema H-Pd.	135
Tabla 6.2.	Parámetros típicos utilizados en el modelo obtenido por cálculo.	135

# Capítulo 1

## Introducción

La búsqueda de nuevos combustibles ha llevado a analizar el uso del hidrógeno como combustible en motores de combustión interna (CI) [1]. De hecho en la actualidad grandes compañías de fabricación de automóviles como Ford, Volkswagen, BMW, así como el Laboratorio Nacional de Ingeniería y Medio Ambiente de Idaho (INEEL), se encuentran realizando diversas investigaciones sobre la utilización de mezclas de  $H_2$  y gas natural comprimido (GNC) como combustibles en motores de CI [2]. Esta innovación no requiere grandes modificaciones en los motores, sino solamente una evolución basada sobre la tecnología del GNC ya existente. A fin de lograr a largo plazo una tecnología adecuada para el uso masivo de hidrógeno en vehículos de transporte público se plantea, en la transición, el uso del combustible gaseoso híbrido mencionado. Esta implementación requiere el estudio de varios aspectos, a saber la concentración óptima de la mezcla, naturaleza de los productos de combustión en relación a la contaminación ambiental, la respuesta del motor a posible inestabilidad en la explosión, etc. Varias de estas cuestiones fueron abordadas dentro del

proyecto PAE 2004 tipo I N° 22590, Préstamo BID 1728 OC/AR denominado "Desarrollo de combustible híbrido gaseoso para medios de transporte público de pasajeros y de carga", dirigido por el Dr. Daniel M. Pasquevich del Instituto de Energía y Desarrollo Sustentable, CNEA. En estas investigaciones han participado varios Centros de Investigación del país.

Otro aspecto importante considerado fue que el agregado de hidrógeno al GNC podría producir un incremento en el deterioro de los materiales que constituyen un motor. Esta temática fue abordada en el Departamento de Física de la Facultad de Ciencias Exactas, UNLP en colaboración con la Facultad Regional La Plata de la UTN y constituye una parte de este Trabajo de Tesis.

Así, con el objetivo de estudiar el posible daño por hidrógeno de las aleaciones que conforman las distintas piezas de un motor CI, se ha modificado uno de un único cilindro, a fin de poder introducir y retirar muestras de dichas aleaciones del seno de la cámara de combustión. Se insertaron sensores de temperatura en los lugares donde estarían localizadas las muestras. Este sistema podría, a su vez, ser utilizado para investigar nuevos materiales en condiciones de trabajo del motor para futuras aplicaciones.

El combustible utilizado en el motor fue la mezcla de  $\text{CH}_4\text{-H}_2$ , reemplazando a la mezcla  $\text{GNC-H}_2$ , debido a que no se pudo obtener el GNC en las estaciones de expendio ya que solo se permite la venta a vehículos con obleas de habilitación para usar ese combustible.

Los estudios del comportamiento de los materiales fueron realizados mediante dos procedimientos, a saber, bajo atmósfera de metano ( $\text{CH}_4$ ) e  $\text{H}_2$  en el motor CI en funcionamiento normal y bajo atmósfera de hidrógeno en un sistema de laboratorio sometidos a tratamientos térmicos controlados. Para tal fin, se ha implementado un dispositivo de hidrogenación que permite someter a las muestras a tratamientos "seudo" estáticos, esto es, a presión de gas y temperatura controladas.

Para evaluar la posibilidad de que el hidrógeno tuviera chance de interactuar con las muestras investigadas antes de su combustión, se utilizaron, en el seno del motor, muestras de paladio como sensores durante la combustión de la mezcla dado que es bien sabido que el paladio puede absorber rápidamente grandes cantidades de hidrógeno.

Si bien el sistema Pd-H ha sido ampliamente estudiado [3-6] las propiedades de hidrogenación de láminas del metal no lo ha sido tanto, siendo la mayoría de las investigaciones realizadas sobre monocristales, membranas o películas en condiciones de presión y temperatura constantes. En consecuencia, se inició un estudio de ciclos de absorción y desorción de H sobre láminas de Pd, los que dan lugar a una serie de cambios en las propiedades físicas del Pd. Como estudio complementario se realizó el modelado del comportamiento de los procesos cíclicos de absorción-desorción, proponiendo una explicación de los fenómenos observados.

Este estudio de ciclos continuos de absorción-desorción en el sistema Pd-H bajo distintas condiciones termodinámicas conforma también una parte importante de este Trabajo de Tesis.

La tesis se divide en 7 capítulos. En el capítulo 2 se presentan los fundamentos teóricos: daño por hidrógeno en materiales, sistema H-Pd, interacción superficial Hidrógeno-metal y difusión en sólidos. En el capítulo 3 se describen las técnicas experimentales, la preparación y caracterización de las muestras. Las técnicas Correlaciones Angulares Perturbadas (PAC), Aniquilación de Positrones (PALS) y Difracción de rayos X (DRX), fueron utilizadas en la presente tesis. Se incluyen también en este capítulo el análisis químico realizado por Fluorescencia de Rayos (FRX) y la morfología por Metalografía. En el capítulo 4 se detalla la modificación del motor de CI para su funcionamiento utilizando dos tipos de combustible, nafta y la mezcla de metano e hidrógeno. Se describe la ubicación de las muestras y de los distintos sensores en el interior de la cámara de combustión. El análisis, tanto de las piezas del motor como del Pd, mediante las técnicas DRX y PALS también se incluye en este capítulo. Asimismo,

se presenta la implementación de un sistema de hidrogenación en laboratorio, y los resultados obtenidos de las muestras de piezas del motor expuestas al gas de hidrógeno utilizando dicho sistema. En el capítulo 5 se explican los estudios de absorción y desorción del gas hidrógeno en muestras de paladio, bajo distintas condiciones en el sistema de hidrogenación. Se muestran los resultados obtenidos con las técnicas PAC, DRX y PALS, junto con estudios adicionales de metalografía y de microdureza. En el capítulo 6 se describen y analizan los dos modelos desarrollados para la interpretación de los resultados experimentales de absorción de hidrógeno en paladio. Finalmente, en el capítulo 7 se presentan las conclusiones de esta Tesis.

## 1.1 Referencias

- [1] Verhelst S. *Recent progress in the use of hydrogen as a fuel for internal combustion engines*, International Journal of Hydrogen Energy 39, 1071–1085, (2014).
- [2] Idaho National Laboratory, Advanced Vehicle Testing Activity, <http://avt.inel.gov> 26-05-2015.
- [3] Kawasaki A., Itoh S., Shima K., and Yamazaki T. *Deformation of palladium plates by a small external stress during hydrogen absorption and desorption*. Materials Science and Engineering A 555, 231–235, (2012).
- [4] Fernandes V.R., Gustafson J., Farstad M.H., Walle L.E., Blomberg S., Lundgren E., Venvik H.J., Borg A. *H<sub>2</sub> reduction of surface oxides on Pd-based membrane model systems – The case of Pd (100) and Pd<sub>75</sub>Ag<sub>25</sub>(100)*. Applied Surface Science 313, 794–803, (2014).
- [5] Bugaev A.L., Srabionyan V.V., Soldatov A.V., Bugaev A.V., and Bokhoven J.A. *The Role of Hydrogen in Formation of Pd XANES in Pd-Nanoparticles*. Journal of Physics 430, 12028, (2013).
- [6] Gesari S.B., Pronsato M.E., Juan A. *Simulation of hydrogen trapping at defects in Pd*. International Journal of Hydrogen Energy 34, 3511-3518, (2009).

## Capítulo 2

# Hidrógeno en Materiales

En este segundo capítulo se presentará el daño que podría ocasionar el hidrógeno en los materiales, se tratará el sistema hidrógeno – paladio por su importancia en el proceso de hidrogenación, asimismo se hace una presentación de las características generales de la termodinámica del sistema H-Pd. También se tratará sobre la ubicación del átomo de hidrógeno en la estructura cristalina del paladio.

Además, se abordará la interacción superficial del hidrógeno en metales y, su difusión en sólidos, basándonos en la primera y segunda ley de Fick.

## 2.1. Daño por hidrógeno en materiales

Los problemas del efecto del hidrógeno (H) sobre las propiedades mecánicas en los materiales implican fenómenos desde la pérdida de ductibilidad hasta la fragilización [1]. El hidrógeno es el responsable de muchas fallas que ocurren en los metales. A pesar de ocasionar el deterioro de los metales, en éste momento el H es considerado como la opción del futuro para sustituir al petróleo como fuente principal de energía. Aunque la degradación producida por el hidrógeno puede aparecer en distintas formas.

El mecanismo de daño en materiales como los aceros consiste en que el hidrógeno presente en el material reacciona con el carbono al descarburizar el material y formar el metano. Las burbujas de metano se alojan preferencialmente en los límites de grano y ocasionan fisuración intergranular. El ampollamiento inducido por moléculas de hidrógeno es también conocido como "blistering". Las ampollas asociadas a las inclusiones, se forman como resultado de la combinación de hidrógeno atómico absorbido por el material formándose el hidrógeno molecular en los defectos del metal y provocan en este sitio un aumento de presión interna una descohesión de los granos y finalmente la aparición y crecimiento de fisuras [1].

La fragilización por hidrógeno es el principal problema que ocasiona el hidrógeno en solución sólida. Este tipo de daño se presenta en diversos aceros, tanto de baja como de alta resistencia mecánica. La falla involucra la pérdida de propiedades mecánicas, especialmente pérdida de la ductilidad, pudiendo llegar a producir rotura catastrófica. Para algunos metales una parte por millón (1 ppm) de contenido de hidrógeno es suficiente para desarrollar la fragilización [2].

## 2.2. Sistema de Hidrógeno-Paladio

El sistema hidrógeno-paladio es probablemente el sistema más simple, y es un modelo interesante para algunas investigaciones relacionadas a problemas asociados con la adsorción por metales. El hidrógeno en fase gaseosa al disolverse en átomos de H, ocupa los sitios intersticiales octaédricos de la red fcc del paladio metálico. Si todos los sitios fueran ocupados la composición límite del Pd-H se aproximaría a la estructura del cloruro de sodio (NaCl). Sin embargo la composición estequiometría nunca ha sido alcanzada, por motivos que se explican a continuación.

Para pequeñas cantidades de hidrógeno, es decir,  $x(\text{H}/\text{Pd}) < 0,1$ ; el hidrógeno se disuelve en el metal formando una solución sólida denominada fase  $\alpha$ . La misma presenta una constante de red muy aproximada al paladio metálico ( $a=3,89 \text{ \AA}$ ). En este rango de concentración de H ( $x < 0,1$ ) la absorción es gobernada por la ley de Sievert por lo tanto la concentración de H en el metal varía en función de la raíz cuadrada de la presión de H. Para mayores concentraciones, la interacción H-metal se hace importante a causa de la expansión de la red, produciéndose la nucleación y crecimiento de la fase hidruro (fase  $\beta$ ). Esta fase  $\beta$  coexiste en equilibrio con la fase  $\alpha$  de baja concentración de H. Es sabido que durante la formación del hidruro, el metal sufre tensiones y deformaciones mecánicas. A diferencia de otros hidruros, las fases  $\alpha$  y  $\beta$  tienen la misma estructura de red metálica y estarán conformadas de átomos de H posicionados octaédricamente. Mientras que en otros hidruros metálicos primero se llenan los sitios tetraédricos y luego se comienzan a llenar los sitios octaédricos [3]. Los valores de los coeficientes de difusión para las fases  $\alpha$  y  $\beta$  se expresan  $D_{\alpha}(T) = 2,9 \times 10^{-3} \exp(-2670/T) \text{ cm}^2 / \text{s}$  y  $D_{\beta}(T) = 0,9 \times 10^{-3} \exp(-2646/T) \text{ cm}^2 / \text{s}$ , respectivamente [4].

El diagrama de presión de hidrógeno - composición se muestra en la Figura 2.1, a partir de datos tomados por Frieske y Wicke, donde las líneas rectas, las isotermas, conectan los puntos obtenidos de las hidrogenaciones a la misma temperatura [3]. Este diagrama se puede dividir en tres regiones cuya separación se esquematiza por una línea de puntos de color rojo, llamada curva de coexistencia o binodal. La primera región, fase  $\alpha$ , es caracterizada por un arreglo al azar de los átomos de hidrógeno disueltos en los sitios intersticiales de la red y una baja expansión de la red, como se mencionó anteriormente. En la segunda región, existe una mezcla de solución sólida (fase  $\alpha$ ) e hidruro del metal (fase  $\beta$ ), región espinodal, caracterizada por una meseta en cada isoterma (líneas de color negro). La longitud de estas mesetas determina la cantidad de H almacenado. En esta región se observa que la cantidad de hidrógeno absorbido se incrementa drásticamente sin incremento en la presión de hidrógeno. Para concentraciones  $x(\text{H/Pd}) \approx 0,25$ ; correspondiente aproximadamente al máximo de la curva binodal, puede tener lugar la descomposición espinodal de las fases  $\alpha$  y  $\beta$  [5-6]. Esta separación de fases tiene lugar de manera homogénea en todo el material y no, a diferencia de lo que ocurre en el caso de nucleación y crecimiento, en posiciones concretas del material. La transformación puede tratarse exclusivamente como un problema de difusión dado que no existe barrera termodinámica alguna para que se produzca la reacción dentro de la zona espinodal.

La tercera región corresponde a la fase  $\beta$ , la presión aumenta rápidamente con la concentración H/Pd indicando la poca solubilidad del H en el hidruro. En consecuencia, la línea roja indica las concentraciones máxima y mínima de hidrógeno en paladio para la existencia de las fases  $\alpha$  y  $\beta$  respectivamente. Otro rasgo característico de este diagrama es que a medida que la temperatura aumenta, el rango de miscibilidad de ambas fases disminuye. Esto está asociado a un aumento en la movilidad del átomo de hidrógeno. Cuando la temperatura supera aproximadamente los 300 °C, temperatura crítica, no hay distinción entre ambas fases,

produciéndose una transición suave entre las regiones de baja y alta concentración de hidrógeno. Si se invierte el proceso que dio lugar a la formación del hidruro, el camino de retorno a la situación inicial es levemente diferente.

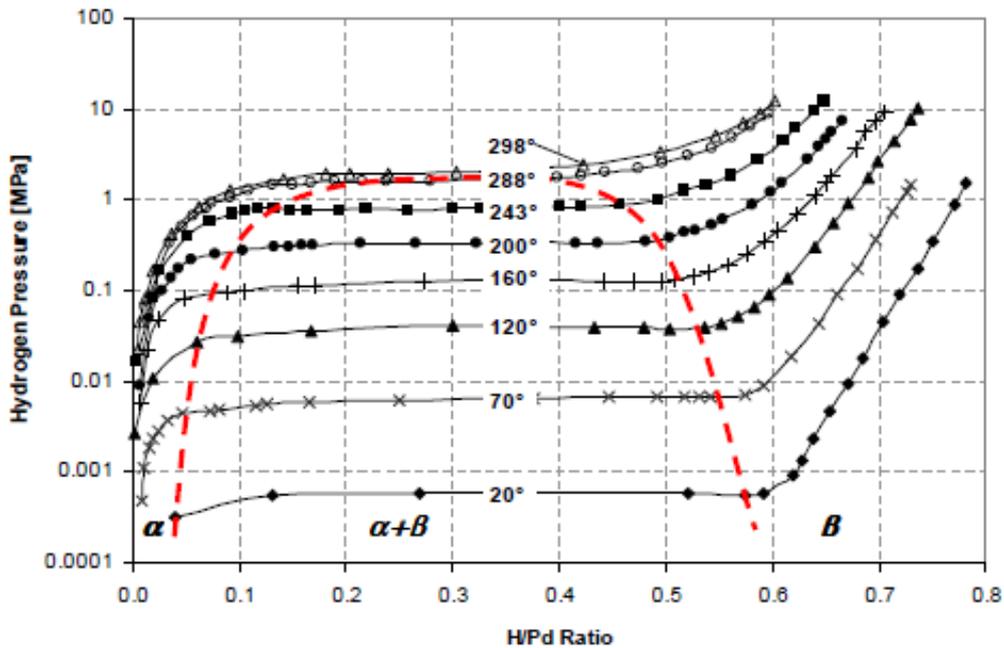


Figura 2.1.- Datos de composición – presión del sistema hidrógeno-paladio para el caso de una membrana de Pd [7].

Usualmente es necesario bajar la presión por debajo de la presión de equilibrio para que el hidruro comience a descomponerse y se forme la solución sólida. La Figura 2.2 muestra en cada curva un descenso de la concentración de hidrógeno cuando se incrementa la temperatura, bajo una presión de gas de hidrógeno de 1 atm. Varias de las curvas muestran un abrupto descenso en la concentración de hidrógeno a una temperatura específica. Este abrupto descenso de la concentración de hidrógeno indica que por encima de esta temperatura el hidruro es inestable y por lo cual esta temperatura es denominada temperatura de descomposición del hidruro. La formación del hidruro de Pd es evidente a una temperatura aproximada de 150 °C

mientras que en Ta y Va se efectuará entre 400 °C y 600 °C, respectivamente. El incremento fuerte de la solubilidad en Pd a baja temperatura es indicación de la formación del hidruro [3].

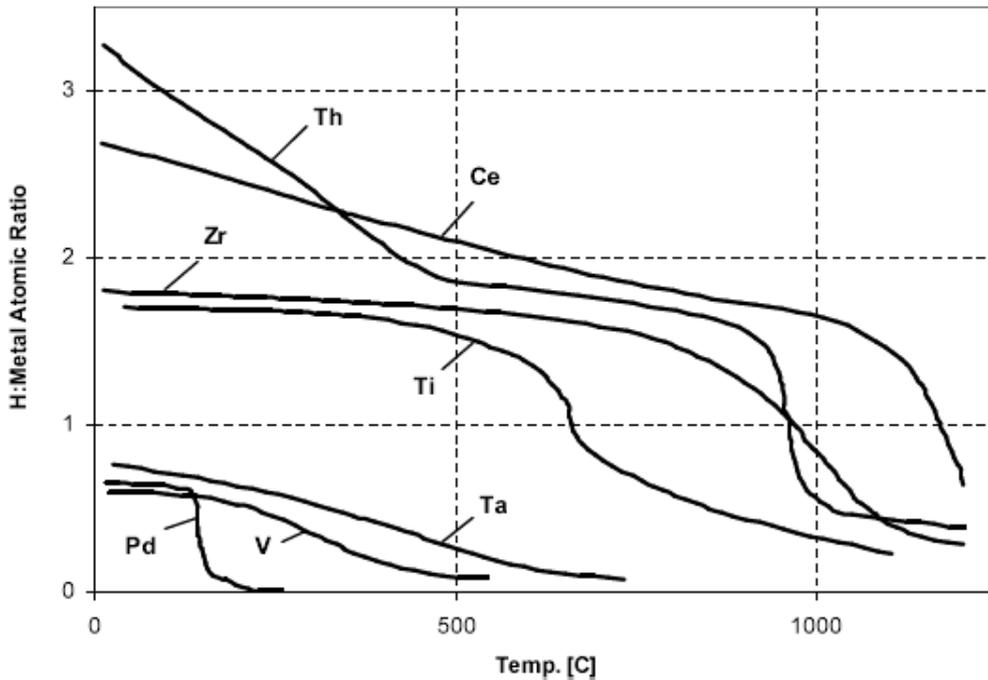


Figura 2.2.- Comparación de la solubilidad de hidrógeno en varios elementos de transición a una presión de gas de hidrógeno de 1 atm [3].

### 2.3. Termodinámica del sistema Pd-H

El hidrógeno se disuelve en Pd en forma de iones de  $H^-$  (H cargado negativamente) y los potenciales químicos de ambos cambian con el contenido de hidrógeno. La constante de red de la fase metálica aumenta con el contenido de H. Así, el estudio de la reacción sobre Pd y aleaciones da la posibilidad de estudiar una reacción heterogénea en dependencia de las propiedades de la fase sólida, que son cambiadas por el producto de reacción H (disuelto) [7].

Desde el enfoque de la termodinámica el sistema Pd-H puede caracterizarse a través del potencial químico del hidrógeno disuelto en el metal huésped. El mismo puede expresarse como

$$\mu_H = \mu_H^0 + RT \ln\left(\frac{x}{1-x}\right) + \Delta\mu_H \quad (2.1)$$

donde  $\mu_H^0$  es el potencial estándar, el segundo término  $RT \ln(x/1-x)$  es la contribución de la entropía configuracional ( $x=H/Pd$ , cociente atómico) y el tercer término  $\Delta\mu_H$  es la corrección por desviaciones de la solución ideal. Esta corrección suele descomponerse en dos contribuciones, una protónica y otra electrónica, ya que es generalmente aceptado que en la disolución se produce una disociación en protones y electrones.

$$\Delta\mu_H = \Delta\mu_{H^+} + \Delta\mu_{e^-} \quad (2.2)$$

La corrección protónica tiene su origen en la deformación expansiva que producen los protones en los sitios intersticiales de absorción, mientras que la corrección electrónica se atribuye a un fuerte aumento en la energía de Fermi, que se produce después que la banda 4d del metal se llena con los electrones del hidrógeno disuelto y electrones adicionales entran en la banda 5s [8]. La estructura electrónica del átomo libre de Pd corresponde a la configuración de capa cerrada  $4d^{10} 5s^0$ . La configuración de capa abierta  $4d^9 5s^1$  es alta en energía 0,95 eV. A pesar que la configuración de capa cerrada del átomo libre, el Pd muestra características de reactividad para un metal de transición donde la banda d no está totalmente ocupada [9].

El potencial químico del hidrógeno disuelto está relacionado con el potencial químico del hidrógeno gaseoso.

$$\mu_H = \frac{1}{2} \mu_{H_2} = \frac{1}{2} \mu_{H_2}^0 + \frac{1}{2} RT \ln p_{H_2} \quad (2.3)$$

Cuando el hidrógeno disuelto en el paladio se encuentra en equilibrio con el hidrógeno gaseoso lo expresamos de la siguiente manera

$$p_{H_2}^{1/2} = \exp\left\{\left(\mu_H^0 - \frac{1}{2} \mu_{H_2}^0\right) / RT\right\} \cdot \frac{x}{1-x} \cdot \exp(\Delta\mu_{H^+} / RT) \cdot \exp(\Delta\mu_{e^-} / RT) \quad (2.4)$$

Esta expresión teórica fue obtenida de las ecuaciones (2.1), (2.2) y, (2.3). La misma puede ser comparada con la ecuación empírica para las isothermas según [8].

$$p_{H_2}^{1/2} = K \cdot \frac{x}{1-x} \exp(E_x / RT) \cdot \exp\{F(x - 0,52) / RT\} \quad (2.5)$$

Las ecuaciones (2.4) y (2.5) contienen tres expresiones que son dependientes de  $x$ . La primera expresión es el término configuracional ideal que produce la ley de Sieverts

$$p_{H_2}^{1/2} = K \cdot x \quad (2.6)$$

La ley de Sieverts es válida a muy bajas concentraciones de hidrógeno en Pd. La expresión  $\exp(\Delta\mu_{H^+} / RT) \equiv \exp(E_x / RT)$  describe el potencial químico adicional de los protones. La tercera expresión  $\exp(\Delta\mu_{e^-} / RT) \equiv \exp\{F(x - 0,52) / RT\}$  se atribuye a un fuerte aumento en la energía de Fermi, que se produce después que la banda 4d del metal se llena por los electrones desde el hidrógeno disuelto y electrones adicionales entran en la banda 5s. Para paladio la fuerte subida en la energía de Fermi y de la isoterma se produce en el rango de la fase  $\beta$  cerca a  $x=0,6$ .

La velocidad de reacción estará dada por  $v$  (mol H/cm<sup>3</sup> s)

$$v = \frac{1}{A} \frac{dn}{dt} = \frac{V}{A \cdot V_{Pd}} \frac{dx}{dt} = \frac{l}{V_{Pd}} \frac{dx}{dt}$$

donde  $A$  es el área de la superficie,  $V$  es el volumen y  $l$  es el espesor de la muestra.  $V_{Pd}$  es el volumen molar de la fase sólida. La velocidad de la hidrogenación está dada por la diferencia de velocidades de adsorción y desorción. La velocidad de adsorción es función de la presión y de la concentración de H. La velocidad de desorción es solamente función de la concentración de H.

En la hidrogenación las velocidades de absorción y desorción ocurren simultáneamente, logrando alcanzar el equilibrio.

$$v = k P_{H_2} \frac{1}{1 + Kx} - k' \frac{Kx^2}{1 + Kx} \quad (2.7)$$

donde  $k$  ,  $k'$  y  $K$  son constantes, el primer término representa la variación de la cantidad de hidrógeno durante la absorción y el segundo durante la desorción. Los denominadores de ambos términos representan un efecto de bloqueo reversible de los sitios de absorción.

## 2.4. Ubicación del átomo de H en Paladio

El volumen ocupado por un átomo de hidrógeno es más pequeño que el ocupado por el átomo de paladio. En consecuencia, la expansión del metal indica que el átomo de H debe ocupar sitios intersticiales dentro de la red del Pd. Esta conclusión ha sido confirmada por estudios de difracción de rayos X y neutrones [3,7]. El paladio, es un metal de transición 4d, del grupo 10 con número atómico 46 y masa atómica 106,42(1). Este elemento tiene una configuración electrónica de  $[\text{Kr}] 4d^{10}$  y una capa estructural 2, 8, 18, 18, 0 electrones por nivel de energía. Además, la estructura cristalina del Pd es tipo cúbica de cara centrada (fcc face-centered cubic) el cual comprende una celda unitaria cúbica con puntos de red en las esquinas y en el centro de cada cara, como muestra la Figura 2.3.

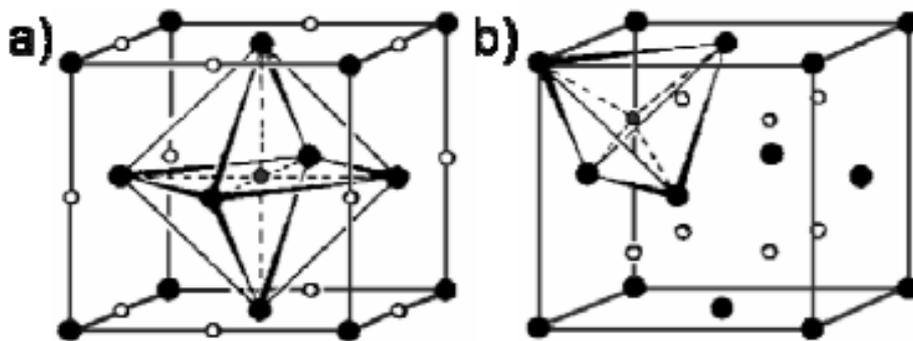


Figura.- 2.3 Ubicación intersticial a) octaédrica y b) tetraédrica, en la red fcc. Los círculos negros (●) son sitios de la red, mientras que los círculos (○) son sitios intersticiales [4].

En la red fcc hay dos sitios intersticiales tetraédrico y octaédrico por átomo huésped (Figura 2.3 a y b). La diferencia entre los sitios es que la ubicación tetraédrica es centrada entre cuatro átomos vecinos y los vértices de un tetraedro de cuatro lados, mientras la ubicación octaédrica es centrada entre seis átomos vecinos y los vértices de un octaedro de ocho lados. Los sitios intersticiales que ocupan los átomos de H en la red, están relacionados con el tamaño

relativo de esos huecos intersticiales. El hidrógeno preferencialmente ocupa los sitios con un mayor volumen libre. El tamaño de los huecos intersticiales puede ser estimado calculando la distancia desde el átomo vecino más cercano al sitio intersticial. La longitud de esta distancia menos el radio del átomo huésped ( $R_{red}$ ) da el radio aproximado del hueco intersticial. El radio de los huecos intersticiales octaédricos fue estimado como  $0,41R_{red}$  mientras que los radios de los huecos intersticiales tetraédricos fue aproximadamente  $0,22R_{red}$  [3]. Se concluye que el átomo de hidrógeno absorbido ocupa los sitios octaédricos en metales fcc.

## 2.5. Interacción Superficial de Hidrógeno en metales

En 1932, Lennard-Jones propuso un modelo simple de energía potencial unidimensional explicando el resultado aparentemente atípico que la adsorción disociativa de hidrógeno sobre superficies limpias de metales no es un proceso activado. Este modelo es reproducido en la Figura 2.4 (a), donde la curva (I) representa la energía de interacción de la superficie del metal con el átomo de hidrógeno, mientras que la curva (II) representa la energía de interacción de la superficie del metal con el hidrógeno molecular. La energía potencial del hidrógeno molecular (curva II) se representa como una función de la distancia a la superficie metálica. La energía cero del punto de referencia es tomada como la energía de la molécula de hidrógeno a una distancia infinita de la superficie y en consecuencia la curva (II) cae directamente sobre el eje "x" a una distancia muy grande. Después esta curva (curva II) se aproxima a la superficie del metal, observándose que cerca de la misma hay un pequeño pozo de potencial representando la fisisorción (abreviatura de "adsorción física"), de la molécula a la superficie. La Fisisorción es causada por las fuerzas de Van der Waals entre la molécula de hidrógeno y la superficie, caracterizada por un bajo calor de adsorción ( $\Delta H_f$ ), como se indica por la poca profundidad del pozo de potencial. Para el hidrógeno molecular, la distancia de equilibrio para esta interacción ( $l_f$ ) es de 2 a 3 Å y el calor de adsorción es inferior a 8 kJ/mol [3]. La curva (I) representa la quimisorción (abreviatura de "adsorción química"), del hidrógeno atómico sobre la superficie, y está definida como el enlace de moléculas o átomos a la superficie, a través del intercambio o compartición de electrones y es de naturaleza química. El calor de quimisorción ( $\Delta H_q$ ) es mucho mayor que la fisisorción y puede variar desde 25 hasta 50 kJ/mol para el hidrógeno en los metales de transición. La distancia del átomo de hidrógeno para esta interacción ( $l_q$ ) es de 0,5 a 1 Å.

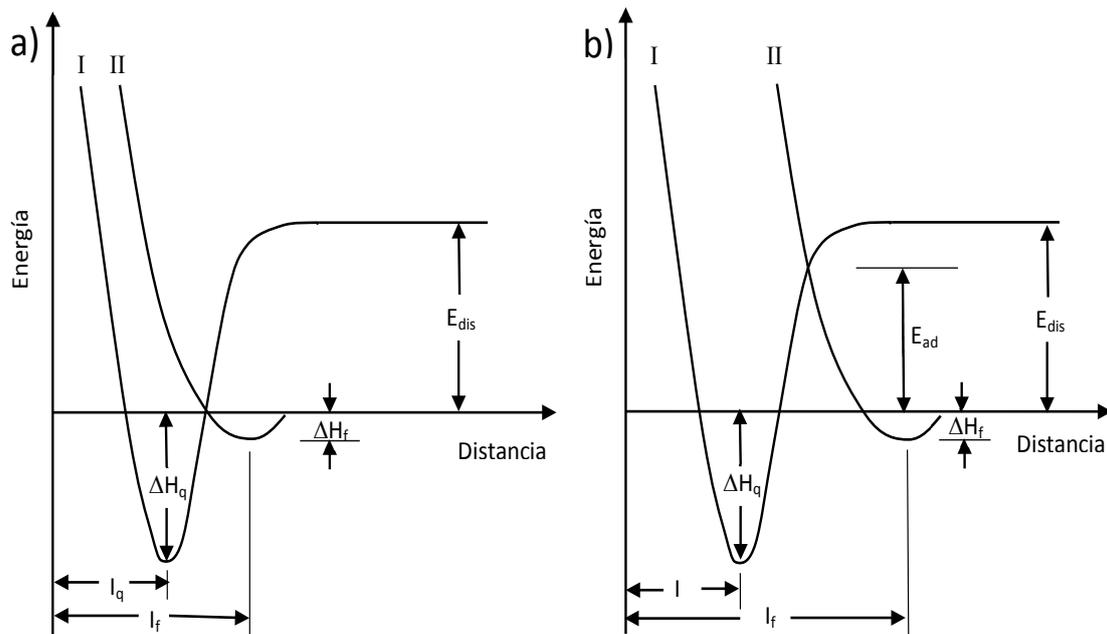


Figura.- 2.4 Diagrama de la energía potencial de una dimensión para un átomo de hidrógeno (I) y una molécula de hidrógeno (II) en función de la distancia a la superficie. En (a) el contacto con la superficie se alcanza mientras que en (b) este contacto se ve impedido [3].

Al aproximarse una molécula de hidrógeno a la superficie a lo largo de la curva (II) con energía potencial igual a cero; a una cierta distancia ( $l_f$ ) las fuerzas de atracción y repulsión se minimizan y la molécula se estabiliza con cierto potencial. En este momento ocurre la fisorción. Por otro lado, si se aproxima la molécula de  $H_2$  disociada a la superficie, entonces sigue el camino de la curva (I). Inicialmente hay una alta energía potencial ( $E_{dis}$ ). Conforme se acercan los dos átomos a la superficie la energía potencial cae a un mínimo, produciendo el enlace de quimisorción. El punto más importante de este diagrama es que ambos caminos se cruzan a una distancia con energía potencial igual a cero. Así que para pasar una molécula de  $H_2$  del estado de fisorción al de quimisorción no se requiere suministrar energía. A esta distancia los electrones de la molécula de hidrógeno pueden interactuar con los electrones de conducción en el metal y permitir la disociación de la molécula para la formación de un enlace átomo/metal, energéticamente más favorable, en lugar de superar la energía almacenada en el enlace H-H [3]. En la Figura 2.4 (b) se muestran los efectos de la contaminación de la superficie sobre el

proceso de adsorción. Las curvas (I) y (II) son ambas similares a las mostradas en la Figura 2.4 (a) con una diferencia en la curva (II), fisisorción, que se ha desplazado ligeramente hacia la derecha, representando la presencia de alguna barrera entre la molécula de hidrógeno y la superficie del metal. Esta barrera podría ser un átomo ya adsorbido (O, N, C, H) o una barrera química estable, tal como un óxido superficial. El resultado es que, aunque la molécula de  $H_2$  puede ser adsorbida sobre la superficie del contaminante, el proceso de fisisorción no trae la molécula lo suficientemente cerca a la superficie del metal para permitir la interacción electrónica. Ahora hay una importante barrera de energía  $E_{ad}$ , que superar para que la molécula se disocie y quimisorba sobre la superficie [3].

## 2.6. Difusión en Sólidos

El hidrógeno (H) y las interacciones defecto-H en metales tienen muchas implicancias tecnológicas. Por lo tanto, han sido materia de numerosos estudios experimentales y teóricos [8,10-11]. Algunos puntos de interés en estas investigaciones fueron la fuerza de enlace de vacancia-H, la posición del H en la red, y el número de átomos de H que puede ser acomodado en una sola vacante [10]. Aunque la estructura cristalina del Metal-H<sub>x</sub> es parecida al metal huésped, las dimensiones de red cambian proporcionalmente a la concentración de H [11].

### 2.6.1. Teoría de la Continuidad de la Difusión

Las ecuaciones que gobiernan el proceso de difusión son las leyes de Fick. Estas leyes representan una descripción continua y son puramente fenomenológicas. El trabajo original de Adolf Fick aparece en 1855 donde describió la difusión sometida a un sistema de agua salada. Fick introduce el concepto del coeficiente de difusión y sugiere una respuesta lineal entre el gradiente de concentración y la mezcla de agua y sal. Las leyes de Fick describen el transporte difusivo de la materia como un factor empírico sin pretender que se derive de los conceptos básicos. Sin embargo, desarrollos posteriores no han invalidado este enfoque, evidenciando la potencialidad de la descripción hecha por Fick. Una comprensión más profunda de la difusión física en sólidos está basada en la Teoría de Camino Aleatorio y del Mecanismo Atómico de Difusión [6].

### 2.6.2. Primera Ley de Fick

La velocidad de difusión de los átomos en un dado material, en una dimensión ( $z$ ), está regida por la ecuación (2.9), siendo ésta la Primera Ley de Fick. La misma determina el flujo de partículas (Figura 2.5) ya sean átomos, moléculas o iones:

$$J_z = -D \frac{\partial C}{\partial z} \quad (2.9)$$

Donde  $J_z$  es el flujo de las partículas (flujo de difusión) y  $C$  su concentración. El signo negativo indica la dirección opuesta entre el flujo de difusión y el gradiente de concentración.

La difusión es un proceso que conduce a una igualdad de concentraciones. El factor de proporcionalidad  $D$ , es el llamado coeficiente de difusión [6].

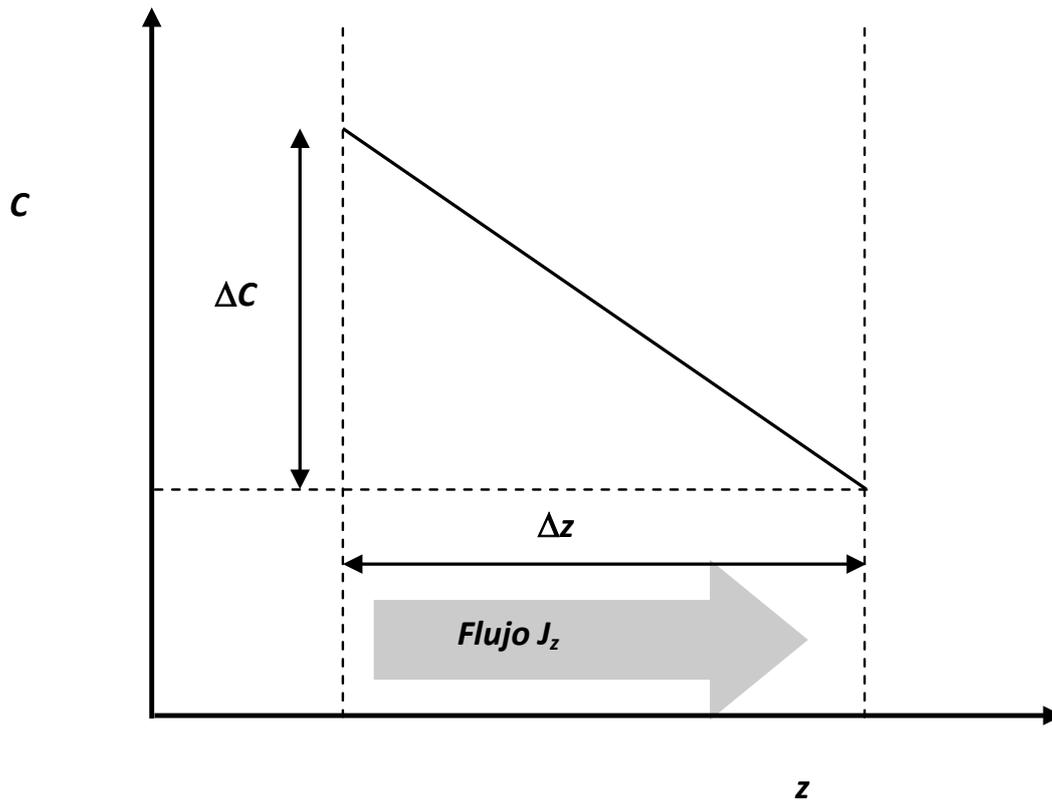


Figura 2.5.- Ilustración esquemática de la primera ley de Fick.

### 2.6.3. Segunda Ley de Fick

La segunda ley de Fick o la ecuación de difusión, fue deducida usando la ecuación (2.9) y

la ecuación de continuidad  $-\frac{\partial J_z}{\partial z} = \frac{\partial C}{\partial t}$  [11]. Esta segunda ley (ecuación 2.10) describe el

estado dinámico de la difusión de las partículas, cuya solución depende de las condiciones de frontera para una solución en particular.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left( D \frac{\partial C}{\partial z} \right) \quad (2.10)$$

Desde el punto de vista matemático la segunda ley de Fick es una ecuación diferencial parcial de segundo orden. Si  $D$  depende de la concentración  $D(C)$  esta ecuación no es lineal, y por lo tanto no puede ser resuelta analíticamente. Pero si la difusividad es independiente de la concentración, la expresión anterior se simplifica a:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \quad (2.11)$$

Esta forma de la segunda Ley de Fick es algunas veces llamada ecuación de difusión lineal. Uno puede intentar solucionar esta ecuación, si las condiciones iniciales y de frontera son formuladas [6]. El detalle de la solución por uno de los métodos matemáticos se muestra en el apéndice A, a continuación mostraremos la ecuación solución para el caso de una lámina plana, de región  $-l < z < l$ ,

$$C = C_0 \left[ 1 - \frac{4}{\pi} \sum_{j=0}^{\infty} \frac{(-1)^j}{(2j+1)} \cos \left\{ \frac{(2j+1)\pi z}{2l} \right\} e^{-\left\{ \frac{(2j+1)^2 \pi^2 D t}{4l^2} \right\}} \right] \quad (2.12)$$

donde  $C_0$  es la concentración superficial.

Esta última ecuación (2.12) describe la concentración del gas en el bulk del metal, cuando la concentración en la superficie es constante.

## 2.7. Referencias

- [1] Pérez I.U., Velosa A.B., Zabala L.E. *Fundamentos del daño por hidrógeno en los aceros*. El Hombre y la Máquina 36, (2011).
- [2] Oriani R.A. *The physical and metallurgical aspects of hydrogen in metals*. Fourth International Conference on Cold Fusion, (1993).
- [3] McLeod L. S., *Hydrogen Permeation through microfabricated palladium-silver alloy membranes*. Tesis doctoral, Georgia Institute of Technology, USA, (2008).
- [4] Castro F. J., *Análisis de la técnica Espectroscopia de Desorción Térmica y su aplicación para la Caracterización de Sistema Metal-Hidrógeno*. Tesis doctoral, Universidad Nacional de Cuyo, Argentina, (2000).
- [5] Manchester F.D. *Spinodals and Spinodal Mechanisms in M-H Systems*. Proceedings of a NATO International Symposium on the Electronic Structure and Properties of Hydrogen in Metals, 25-41, USA (1982).
- [6] Fukai Y., *The Metal – Hydrogen System (Basic Bulk Properties)* Segunda edición, (2005).
- [7] Fransens J.R., and Pleiter F. *Hydrogen-vacancy interaction in tungsten*. J. Phys.: Condens. Matter 3, 9871 -9886, (1991).
- [8] Auer W. and Grabke H.J. *The Kinetics of Hydrogen Adsorption in Palladium ( $\alpha$  and  $\beta$  phase ) and Palladium Silver-Alloys*. Beichte de Bunsen-Gesellschaft Bd. 78, Nr. 1, 58-67, (1974).
- [9] Lischka M. and Grob A. *Hydrogen on palladiums: A model system for the interaction of atoms and molecules with metal surfaces*. Developments in Vacuum Science and Technology, 111-132, (2003).
- [10] Brouwer R.C. and Grissen R. *Heat of solution and site energies of hydrogen in disordered transition-metal alloys*. Physical Review B: 40, 1481-1494, (1989).
- [11] Zoltowski P. *Analysis of electrochemical techniques for studying the diffusion of Hydrogen in metals*. Journal of Electroanalytical Chemistry 600, 54-62, (2007).

## **Capítulo 3**

# **Técnicas Experimentales y preparación de muestras**

### **3.1. Técnicas**

En este capítulo se presentan las técnicas utilizadas para el estudio de las distintas muestras antes y después de exponerlas bajo la mezcla de GNC-H y a tratamientos térmicos bajo atmósfera de hidrógeno. La técnica Correlaciones Angulares Perturbadas (PAC) está basada en la interacción del espín nuclear de átomos especiales (átomos sonda) con los campos extranucleares. La Espectroscopía de Aniquilación de Positrones en el modo de medición de vidas medias determina la vida media del positrón en el material de estudio y da información sobre los espacios libres (huecos) en dicho material. La difracción de rayos X nos da información, sobre la absorción de hidrógeno en los materiales, esto es, al producirse la expansión de la red cristalina como consecuencia de la ubicación del átomo de hidrógeno en los sitios intersticiales octaédricos.

### 3.1.1. Correlaciones Angulares Perturbadas

Las bases de este método pueden encontrarse ampliamente desarrolladas en las literaturas [1] y [2]. Aquí solo se desarrollarán los puntos importantes para la comprensión de los resultados experimentales. El método se basa, en la determinación de la interacción de los momentos nucleares con los campos extranucleares, esto es, las interacciones hiperfinas. El método requiere átomos radiactivos que se desexciten mediante la emisión de una cascada  $\gamma$ - $\gamma$  (Figura 3.1).

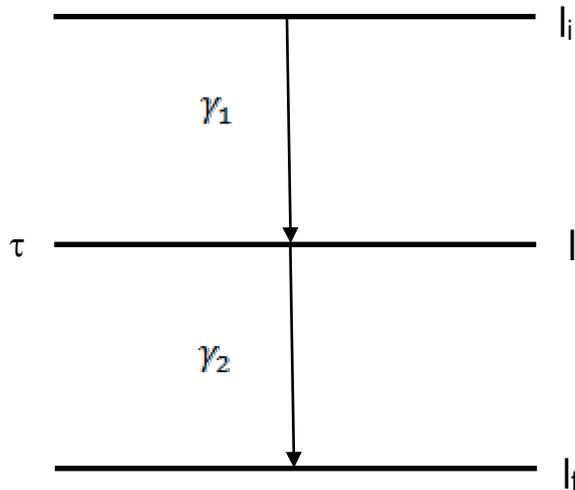


Figura 3.1.- Esquema de la desexcitación en cascada de un núcleo con espín inicial  $I_i$ , intermedio  $I$  y final  $I_f$ . El estado intermedio tiene un tiempo de vida media  $\tau$ .

La probabilidad de emisión de radiación en una determinada dirección depende del ángulo entre esa dirección y el espín nuclear. Entonces, debido a la conservación del momento angular se puede esperar que en el caso de una cascada gama la dirección de emisión de la segunda radiación esté angularmente correlacionada con la primera. Esta correlación angular existe en la medida en que la dirección del espín nuclear al final de la primera transición coincida con la dirección del espín al momento de iniciarse la segunda transición. La correlación angular de la cascada se altera si la dirección del espín en el estado intermedio cambia durante el tiempo que el núcleo está en este estado y esto puede ocurrir si existe una interacción entre los momentos

nucleares (que dependen del espín) y los campos extranucleares. En ese caso se dice que la correlación angular está perturbada. Así, la medida de la distribución angular de la segunda radiación respecto de la primera en función del tiempo transcurrido entre ambas dará idea de las características de la distribución electrónica y atómica en torno de dichos núcleos.

En particular si el núcleo posee un momento cuadrupolar eléctrico  $Q$  y está en un sitio donde existe un gradiente de campo eléctrico (caracterizado por un tensor  $V_{ij}$ ) producido por una distribución de cargas alrededor del mismo, se dice que la perturbación de la correlación angular es del tipo cuadrupolar eléctrica y una medida de esta perturbación permitirá obtener información sobre la distribución de cargas eléctricas alrededor de la sonda PAC.

La correlación angular perturbada está dada por:

$$W(\theta, t) = \left[ 1 + A_{22} G_{22}(t) \right] \left( \frac{3}{2} \cos^2 \theta - \frac{1}{2} \right) \quad (3.1)$$

donde  $W(\theta, t)$  es la probabilidad que la segunda radiación, emitida a un tiempo  $t$  respecto de la primera, lo haga en un ángulo  $\theta$  respecto de la dirección de emisión de aquella. El término  $A_{22}$  o amplitud de la anisotropía depende del espín de los estados nucleares y de la multipolaridad de los rayos gama.

El factor  $G_{22}(t)$  da cuenta de la modificación de la correlación angular debida al movimiento de precesión del espín nuclear en el estado intermedio por la presencia del campo extranuclear. También si el espín en su movimiento de precesión debido a la interacción cuadrupolar hace una revolución en un tiempo  $\tau_Q$ ,  $G_{22}(t)$  debe ser una función periódica del tiempo de período  $\tau_Q$ .

Para el caso particular de núcleos con un nivel intermedio de espín  $5/2$  sometidos a gradientes de campo eléctrico estáticos y para una muestra policristalina, el factor de

perturbación  $G_{22}(t)$  tiene la siguiente forma:

$$G_{22}(t) = S_{20} + \sum_{n=1}^3 S_{2n} \cos(\omega_n t) \quad (3.2)$$

donde  $\omega_n$  son las frecuencias de transición entre los subniveles magnéticos del nivel intermedio de energía de la cascada gama debido a la presencia del gradiente de campo eléctrico. Estas

frecuencias, se relacionan con la frecuencia cuadrupolar  $\omega_Q = \frac{\pi e Q V_{zz}}{20 h}$  por  $\omega_n = g_n(\eta) \omega_Q$ .

Los coeficientes  $g_n(\eta)$  son funciones conocidas del parámetro de asimetría  $\eta = \frac{V_{zz} - V_{yy}}{V_{xx}}$

donde  $V_{kk}$  ( $k = x, y, z$ ) denota las componentes principales del tensor gradiente de campo eléctrico.

Debido a imperfecciones o defectos en la red cristalina, los valores de la frecuencia cuadrupolar observada en distintos sitios atómicos presentan variaciones. Si éstas pueden describirse como una distribución de frecuencias lorentziana de ancho  $\delta$  alrededor del centroide  $\omega_Q$ , el factor de perturbación toma la forma:

$$G_{22}(t) = S_{20} + \sum_{n=1}^3 S_{2n} \cos(\omega_n t) e^{-\delta \omega_n t} \quad (3.3)$$

En ausencia de los campos extranucleares la correlación es no perturbada y como  $G_{22}(t) = 1$  adopta la sencilla forma:

$$W(\theta) = [1 + A_{22}] \left( \frac{3}{2} \cos^2 \theta - \frac{1}{2} \right) \quad (3.4)$$

Este es el caso en el que la sonda PAC está ubicada en una red metálica de entorno cúbico. Es decir, la frecuencia  $\omega_Q$  es cero pudiendo existir aún una distribución de frecuencias asociable con defectos cristalinos. Si esta distribución está representada por una distribución

lorentziana de ancho  $\delta$  entorno de la frecuencia cero, entonces el factor de perturbación toma la forma:

$$G_{22}(t) = \sum_{n=0}^3 S_{2n} e^{-n\delta t} \quad (3.5)$$

## El equipo y el análisis de datos

El equipo utilizado para dichos experimentos consta de cuatro detectores (cristales centelleadores de  $BaF_2$ ) que se arreglan coplanarmente formando un ángulo de  $90^\circ$  y  $180^\circ$  entre ellos, en cuyo centro se coloca la fuente radioactiva.

Combinando los espectros temporales es posible independizarnos del decaimiento exponencial:

$$R(t) = \frac{2[N(180^\circ, t) - N(90^\circ, t)]}{[N(180^\circ, t) + 2N(90^\circ, t)]} = A_{22}^{\text{exp}} G_{22}(t) \quad (3.6)$$

Donde  $R(t)$  es llamado espectro PAC, el factor de perturbación  $G_{22}(t)$  se determina por el ajuste con funciones teóricas propuestas, estas funciones son:

$$R(t) = A_{22}^{\text{exp}} \left( f_0 + \sum_i f_i G_{22}^i(t) \right) \quad (3.7)$$

La transformada de Fourier del espectro determina las frecuencias  $\omega_n$  correspondientes a cada uno de los sitios no equivalentes ocupados por la sonda.

De esta forma, mediante un ajuste por cuadrados mínimos de los parámetros  $f_i$ ,  $\omega_{Q_i}$ ,  $\eta_i$  y  $\delta_i$  de la expresión teórica a los datos experimentales se pueden caracterizar los gradientes de campo eléctrico existentes en los sitios de los átomos sonda.

## El núcleo sonda

Las sondas radiactivas más utilizadas en espectroscopía PAC son  $(^{181}\text{Hf} \rightarrow)^{181}\text{Ta}$  y  $(^{111}\text{In} \rightarrow)^{111}\text{Cd}$ . Ambas tienen el espín del estado intermedio  $I=5/2$  y presentan características

compatibles para realizar medidas PAC en cualquier tipo de sistema.

En los experimentos aquí descritos se utilizó la sonda PAC  $^{111}\text{Cd}$  (obtenida, en este caso, por desintegración del  $^{111}\text{In}$ )

La cascada  $\gamma$ - $\gamma$  (171- 245) keV, poblada por la desintegración por captura electrónica (EC) del  $^{111}\text{In}$  (con un semiperíodo de 2,83 días), se utilizó para medir la interacción cuadrupolar del estado  $+5/2$  de 245 keV del  $^{111}\text{Cd}$  (ver Figura 3.2).

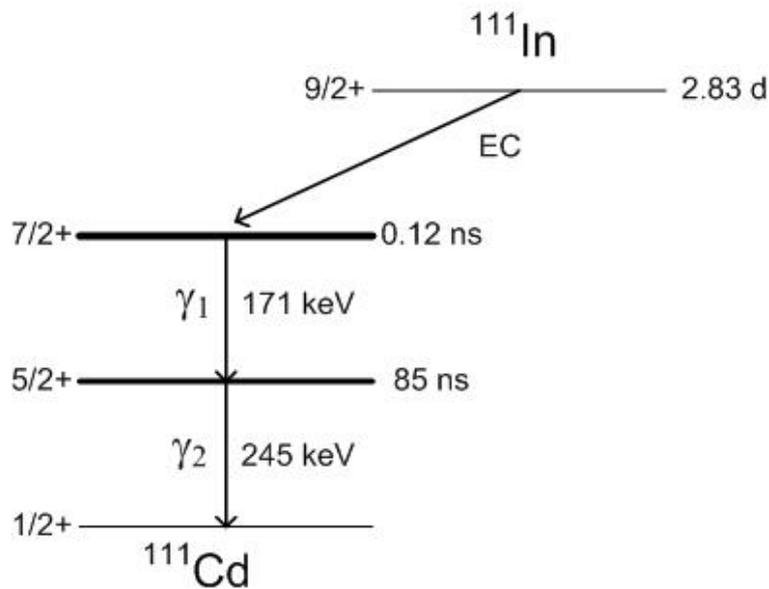


Figura 3.2.- Esquema de la desintegración radiactiva del isótopo  $^{111}\text{In}$ .

Las medidas PAC se realizaron en el departamento de Física de la Universidad Nacional de La Plata.

### 3.1.2. Aniquilación de Positrones

Los fundamentos de esta técnica pueden encontrarse con mayor detalle en la literatura [3-4]. El positrón es la antipartícula del electrón, posee sus mismas propiedades, igual masa en reposo e igual carga pero con distinto signo; es normalmente producido por desintegración beta ( $\beta^+$ ) de un núcleo radiactivo. La Espectroscopia por Aniquilación de Positrones en su modalidad de medida de vidas medias (PALS) es un método no destructivo de análisis que permite estudiar la estructura electrónica y defectos en sólidos. Cuando los positrones energéticos de una fuente radiactiva son inyectados en un medio condensado, comienzan a interactuar con los electrones y los núcleos de los átomos que constituyen el material. Estas interacciones conducen al frenado de los positrones, hasta quedar con la energía térmica del medio, en un proceso llamado termalización (Fig. 3.3). El rango de penetración durante la termalización depende de la energía cinética del positrón y de la densidad electrónica del material y se realiza en lapsos de tiempo del orden de los picosegundos.

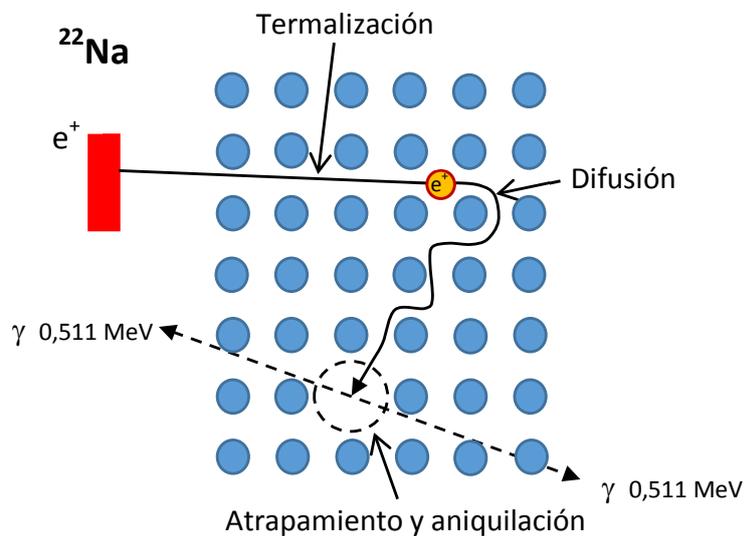


Figura 3.3.- El positrón procedente de la fuente penetra en la muestra donde experimenta los procesos de termalización y difusión para acabar aniquilándose con el electrón.

Luego de la termalización, la probabilidad de aniquilación del positrón se hace importante y si bien el positrón todavía puede difundir en el material, puede aniquilarse con un electrón del medio produciendo dos rayos  $\gamma$  (proceso más favorable) de 511 keV. En los procesos de aniquilación deben verificarse las leyes de conservación generales tales como energía, cantidad de movimiento, carga y momento angular totales y paridad. Así, la tasa de aniquilación es proporcional a la densidad electrónica en el entorno de la aniquilación. El tiempo de vida media de los positrones es característico de cada material y varía de 100 a 500 ps.

En medios no conductores existe la probabilidad de que la interacción entre un positrón y un electrón devenga en un estado ligado llamado positronio, muy similar a un átomo de hidrógeno. Ya que el  $e^-$  y el  $e^+$  tienen la misma masa, ambos "giran" a la misma velocidad alrededor de su centro de masa fijo manteniendo una distancia de  $1,06 \text{ \AA}$ . Si el espín del electrón y el del positrón son paralelos, se forma un estado triplete (espín=1) llamado orto-positronio ( $o\text{-Ps}$ ) mientras que de espines opuestos resulta la especie para-positronio ( $p\text{-Ps}$ ) de espín cero. El  $o\text{-Ps}$  y el  $p\text{-Ps}$  se forman en relación 3:1.

Las vidas medias de autoaniquilación del positronio presentan valores característicos, que pueden ser calculados teóricamente, que son para el para-positronio  $\tau_{p\text{-Ps}} = 125 \text{ ps}$  y para el orto-positronio  $\tau_{o\text{-Ps}} = 142 \text{ ns}$ . Esta última vida media no puede ser observada en el caso del positronio en la materia ya que por un proceso denominado *pick off* el positrón del  $o\text{-Ps}$  se

Tabla 3.1.- Escalas de tiempo características de varios procesos de aniquilación de positrones en la materia.

Estado del positrón	Tipo de proceso	Vida media
$e^+$ "libre"	$2 \gamma$	0,1-0,4 ns
$e^+$ "atrapado"	$2 \gamma$	0,2-0,5 ns
p-Ps	$2 \gamma$ (autoaniquilación)	0,125 ns
o-Ps	$3\gamma$ (autoaniquilación)	142 ns
	$2 \gamma$ (pick-off)	<3 ns

aniquila con un electrón de espín opuesto del medio, y no con el electrón al que está ligado. Este proceso acorta la vida media del *o*-Ps a tiempos del orden de algunos nanosegundos o menos (Tabla 3.1).

### **Captura de positrones en defectos**

Un positrón en un cristal perfecto es repelido por los núcleos y se mueve en las regiones intersticiales, de forma que se encuentra en un estado deslocalizado y su función de onda es simplemente una superposición de ondas planas. Cuando en el cristal aparecen defectos de tipo vacancia, la situación cambia: el positrón tiende a ser capturado por ellos porque son zonas donde la repulsión electrostática disminuye drásticamente por la ausencia de cargas positivas. El positrón atrapado en defectos encuentra una densidad electrónica menor que en la región intersticial, por lo que su tiempo de vida será mayor que en el estado deslocalizado.

### **El equipo**

La fuente convencional para medir los tiempos de vida media es el  $^{22}\text{Na}$ , cuyo esquema de desintegración se muestra en la Figura 3.4, que decae, principalmente por la emisión de positrones ( $\beta^+$ ) a un nivel excitado del  $^{22}\text{Ne}$ . El fotón de 1274 keV resultante de la desexcitación del núcleo  $^{22}\text{Ne}$ , con un tiempo medio de vida de 3.7 ps, constituye una señal de la emisión del positrón.

Luego del proceso de termalización el positrón se aniquila con los electrones del material, resultando la emisión de fotones de 511 keV (proceso más probable). Por tanto, midiendo la diferencia temporal entre la emisión de ambos fotones (1274 y 511 keV), obtendremos la vida media del positrón.

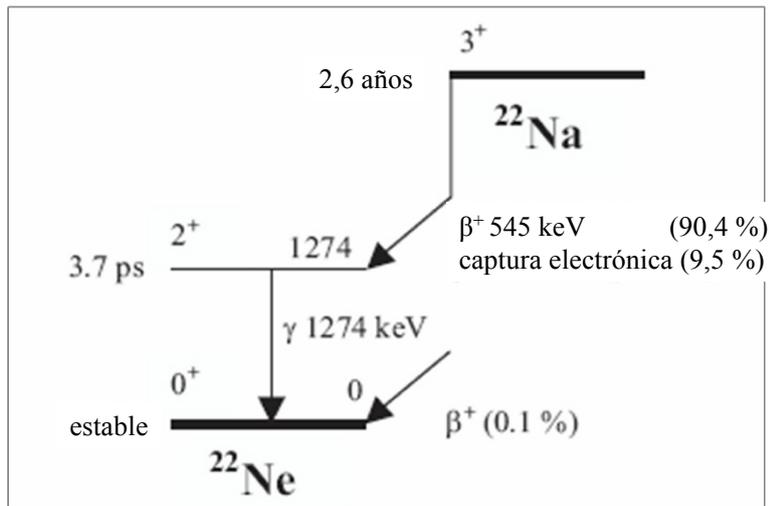


Figura 3.4.- Esquema de decaimiento radiactivo del  $^{22}\text{Na}$ .

La fuente se prepara usualmente evaporando pocos  $\mu\text{Ci}$  de una solución de  $^{22}\text{NaCl}$  sobre una lámina de kapton ( $1,42 \text{ mg/cm}^3$ ) y cubriéndola con la misma lámina. La fuente es entonces colocada entre dos piezas idénticas del material a investigar (Fig. 3.5). En los experimentos aquí presentados se utilizó un equipo convencional rápido-rápido. Con dos detectores de centelleo. Las señales desde los ánodos de estos detectores son analizadas por discriminadores diferenciales de fracción constante (*DISC*) cuyas ventanas de energía se ajustan de tal manera que uno de los detectores registre el correspondiente “nacimiento” del positrón ( $1274 \text{ keV}$ , señal *start*) y el otro el que corresponde a la aniquilación ( $511 \text{ keV}$ , señal *stop*). Las señales lógicas producidas por los discriminadores convergen al convertidor de tiempo en amplitud (*TAC*). El *TAC* va a producir un pulso analógico cuya altura es proporcional al lapso de tiempo entre las señales *start* y *stop*, dando información sobre la vida media del positrón. Estos pulsos son analizados por un analizador multicanal (*MCA*) que cuenta los pulsos que recibe discriminándolos según su altura (Figura 3.6).

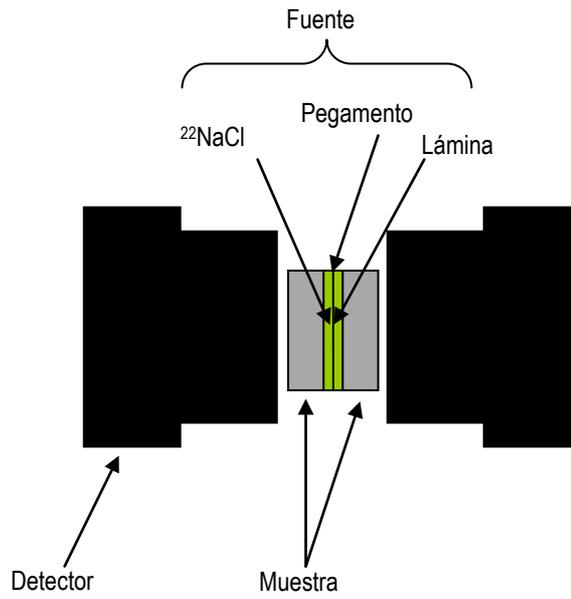


Figura 3.5.- Esquema de vista transversal del arreglo sándwich muestra-fuente de positrones-muestra.

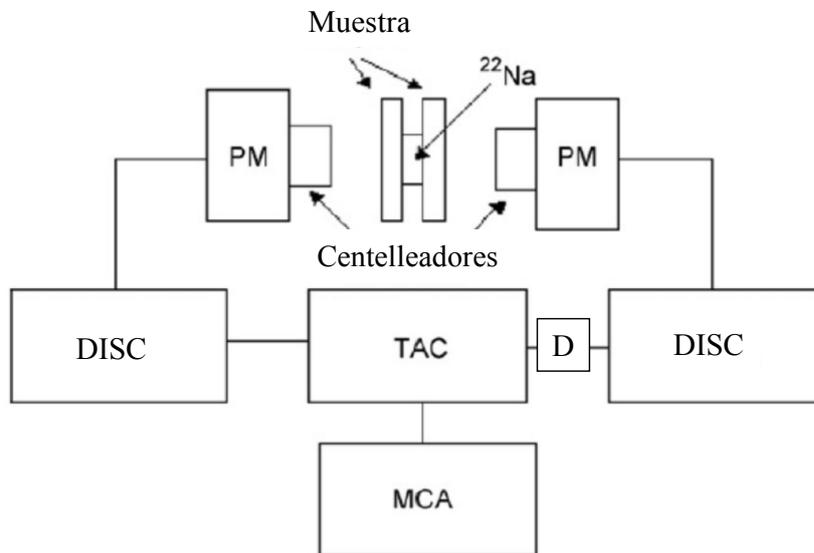


Figura 3.6.- Esquema del equipo utilizado para las medidas de Espectroscopía de Aniquilación de Positrones en el modo medición de Vidas Medias. PM: fotomultiplicador, DISC: discriminador, D: retardo, TAC: convertidor de tiempo en amplitud, MCA: analizador multicanal.

Para determinar la resolución temporal del equipamiento utilizado se reemplaza, sin ninguna otra modificación, la fuente de  $^{22}\text{Na}$  por una de  $^{60}\text{Co}$ . Este radionucleído se desintegra por emisión  $\beta^-$  al estado excitado de 2,5 MeV del  $^{60}\text{Ni}$  el cual se desexcita al estado fundamental mediante la emisión de dos radiaciones gamma en cascada (1,17- 1,33 MeV) siendo el tiempo de vida del nivel intermedio de  $\tau = 0,73$  ps. El esquema de desintegración del  $^{60}\text{Co}$  se muestra en la figura 3.7. La resolución obtenida (Full Width at Half Maximum, FWHM) en esta tesis fue de 271 ps (Figura 3.8).

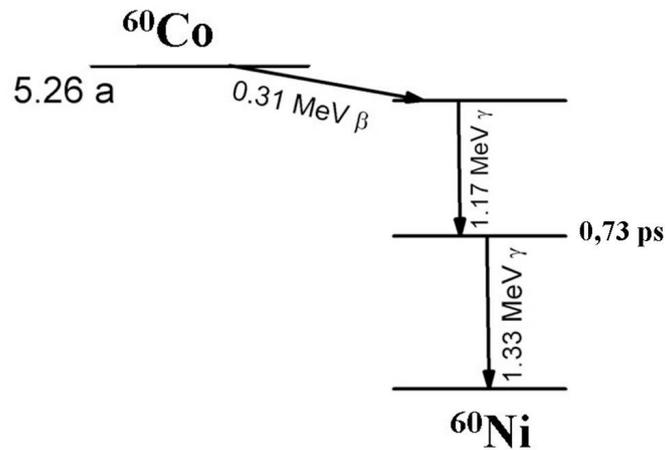


Figura 3.7.- Esquema de desintegración radiactiva del  $^{60}\text{Co}$ .

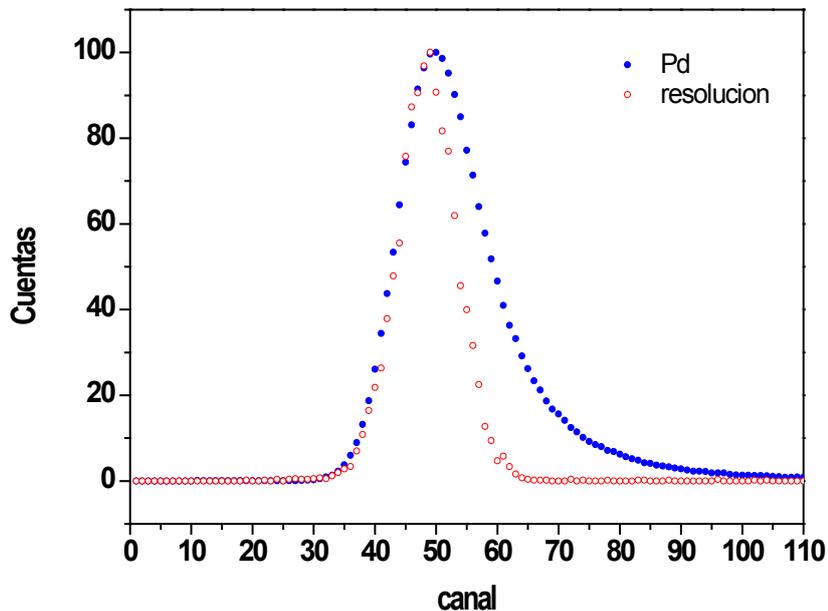


Figura 3.8.- Resolución temporal obtenida con una fuente de  $^{60}\text{Co}$  (curva de color rojo). Espectro PALS correspondiente a una muestra de Pd metálico (curva de color azul). El ancho a mitad de altura de la curva de resolución (Full Width at Half Maximum, FWHM) resultante es de 271 ps .

## El análisis del espectro

El análisis de los espectros requiere la descomposición en una suma de términos exponenciales. El tratamiento numérico se dificulta por existencia de un tiempo finito de resolución que debe ser tenido en cuenta. En los programas de ajustes esto se resuelve integrando la convolución de la suma de términos exponenciales con una aproximación analítica a la función resolución.

El espectro de vidas medias de aniquilación de positrones resultante,  $N(t)$ , es una combinación de decaimientos exponenciales de la forma:

$$N(t) = \sum_{i=1}^k I_i \tau_i^{-1} \exp(-t/\tau_i)$$

Siendo  $\tau_i = 1 / \lambda$  la vida media relacionada con la densidad electrónica en el material a través de

$$\lambda = cte. \iiint \rho^-(\vec{r}) \rho^+(\vec{r}) d^3r$$

El espectro de vidas medias tendrá tantas componentes como densidades electrónicas haya en el material.

Las medidas PALS se realizaron en el Departamento de Física de la Universidad Nacional de La Plata.

### 3.1.3. Difracción de Rayos X

Las medidas DRX fueron realizadas en el Laboratorio Nacional de Difracción de la Facultad de Ciencias Exactas de UNLP, en un difractómetro Philips PW 1710 con radiación  $\text{Cu K}\alpha$ .

## 3.2. Preparación de muestras

Las piezas del motor fueron obtenidas de un segundo motor Villa, donado por el fabricante. Las muestras de válvulas de admisión (VA) y escape (VE) fueron fabricadas cortando las partes extremas de ambas válvulas (Figura 3.9 (a)) y fueron, posteriormente torneadas.

En la Figura 3.9 (b) se muestra el pistón utilizado en la fabricación de las muestras de pistón, esta pieza fue fundida a altas temperaturas y luego vaciado a un molde cilíndrico de hierro fundido (coquilla). La temperatura de este recipiente metálico fue de  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  en el momento del vaciado del material fundido obteniéndose horas después un cilindro de 120 mm de largo y diámetro de 10 mm, el que también fue torneado. Finalmente se obtuvieron muestras de válvulas de admisión, válvulas de escape, y pistón en forma de tornillo (Figura 3.9), denominadas de ahora en adelante como muestras tornillos.

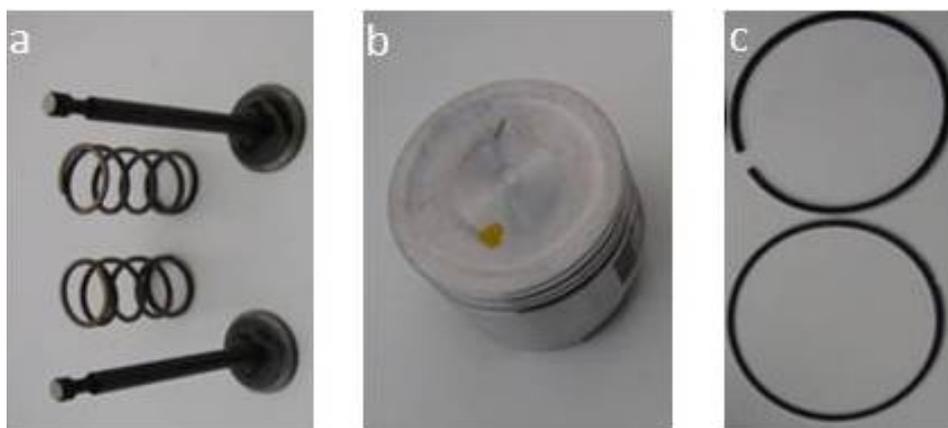


Figura 3.9.- Fotografía de las piezas del motor utilizadas en la preparación de las muestras: a) válvula de admisión (parte superior) y válvula de escape (parte inferior), b) pistón y c) aros.

Las muestras en forma de tornillo fueron ideadas con el fin de fijarlas a la tapa de la cámara de combustión del motor, como lo explicaremos en mayor detalle en el siguiente capítulo. Muestras válvulas y pistón para ser utilizadas en el sistema de hidrogenación se obtuvieron mediante corte de los muestras tornillos. El torneado de las piezas fue realizado en el Taller de Mecánica del Centro Atómico de Bariloche. La muestra aro fue obtenida mediante corte de la pieza (Figura 3.8 (c)).

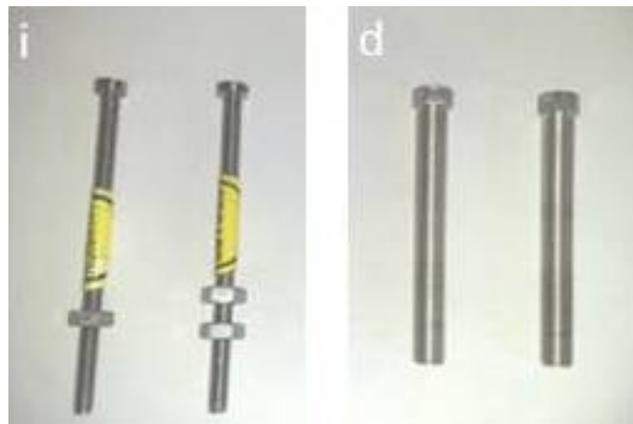


Figura 3.10.- Fotografía de las muestras tornillos: i) válvula de admisión (a la izquierda) y válvula de escape (a la derecha) y d) pistón.

Dada la conocida afección por el hidrógeno del paladio metálico se utilizó este metal como sensor de hidrógeno en ambos sistemas de hidrogenación. Se cortaron dos láminas de paladio con espesor de 0,3 mm obteniéndose una superficie aproximada de 25 mm<sup>2</sup>. Las muestras aro se expusieron en el sistema motor utilizando dos tornillos portamuestras de acero inoxidable. Los porta muestras fueron fabricados en forma de un recipiente, que para cerrar la misma se utiliza una tapa en forma de la cabeza de un tornillo, la base de este porta muestra cuenta con orificios, por donde la muestra entraría en contacto con el combustible. Las muestras válvulas de admisión, escape y pistón usadas en el sistema de hidrogenación fueron obtenidas mediante corte de los tornillos muestras de cada material.

### **3.3. Caracterización previa de las muestras**

La caracterización química, y morfológica de los materiales piezas del motor fue realizada por las técnicas de Fluorescencia de rayos X (FRX) y Metalografía, respectivamente, complementándose con ensayos de dureza. Se sabe que al producirse la absorción de hidrógeno en los metales éstos, cambian notablemente su superficie y tienden a fragilizarse, cambiando el valor de dureza después de la absorción.

#### **3.3.1. Análisis Químico**

Las muestras fueron analizadas por FRX, con un espectrómetro de Fluorescencia de Rayos X, marca Philips PW 2400 con un tubo de rayos X con ánodo de rodio, en el Centro de Química de INTI. Además el equipo cuenta con un programa semicuantitativo que permite conocer las concentraciones de los elementos con número atómico superior al oxígeno (8).

Las condiciones de medida fueron con voltaje de 40 kV e intensidad de corriente de 125 mA. La Tabla 3.2 muestra valores de porcentaje (%) en masa de las distintas piezas del motor. Puede observarse un alto porcentaje de Fe (89 %) y Cr (6,7 %), en la muestra VA y en menor cantidad Si (3,2 %), el resto de elementos identificados (Mn, Ni, Al, P y Mo) presentan cantidades menores al 1 %. La muestra VE contiene como elementos mayoritarios Fe (69 %), Cr (17 %) y Mn (8,8 %) el resto de elementos (Ni, Si, P y Mo) presentan cantidades menores al 4 %. La muestra pistón contiene Al (84 %) y Si (13 %) estos son los elementos más representativos. Finalmente, la muestra aro contiene Fe (92 %) como elemento mayoritario, el resto de elementos (Si, Mn, Ni, P, Cr, C y S) presentan cantidades menores al 3 %.

Tabla 3.2.- Análisis químico de las piezas del motor los valores son expresados en porcentaje de masa (% masa). VA: válvula de admisión y VE: válvula de escape.

Elementos	VA	VE	Pistón	Aro
Fe	89	69	0,49	94
Si	3,2	0,27	13	2,2
Mn	0,44	8,8	--	1,3
Ni	0,24	3,8	1,1	0,50
Al	0,05	--	84	--
P	0,03	0,06	--	0,40
Cr	6,7	17	--	0,80
Mo	0,04	0,20	--	--
Mg	--	--	1,0	--
Cu	--	--	0,97	--
S	--	--	--	0,10

### 3.3.2. Metalografía y Microdureza

La técnica de metalografía permite estudiar la microestructura de un material y los ensayos de dureza nos informan sobre la resistencia que un material opone a ser rayado o penetrado por otro. Estos análisis fueron realizados en el Laboratorio de Entrenamiento Multidisciplinario para la Investigación (LEMIT).

A continuación mostraremos las microfotografías obtenidas de los análisis de metalografía. En la microfotografía de la válvula de admisión (Figura 3.10) se observa una microestructura revenida (parte del carbono fue expulsado de la estructura cristalina de la ferrita) y templada, mientras que en la Figura 3.11 correspondiente a la válvula de escape se observa una microestructura templada y revenida con presencia de carburos. En la imagen

microestructural del pistón (Figura 3.12) se observan microdentritas producto del propio tratamiento térmico del material. La muestra aro (Figura 3.13) experimentó un cambio como consecuencia del tratamiento térmico, antes del tratamiento la estructura era martensítica y luego del tratamiento la estructura corresponde a una perlita fina. También se observan desprendimientos de la capa cromada, presentando un importante deterioro con fisuras. El cambio en la microestructura provocó un descenso en la dureza del material.

Mediante la técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM) se unieron las imágenes (Figura 3.14) de las muestras de piezas del motor (pistón, aro, válvula de escape y válvula de admisión), después de un tratamiento térmico de 900 °C para el caso de las muestras válvula de admisión, válvula de escape y aro. La muestra pistón fue expuesta a un tratamiento térmico de 400 °C, la duración de los tratamientos térmicos fue de 8 horas en vacío. Las muestras se hizo exponer a 900 °C (válvulas, aro) y 400 °C (pistón) porque los tratamiento en el sistema laboratorio se realizarán a dichas temperaturas. Las medidas fueron realizadas en el laboratorio de Microscopía Electrónica de Barrido del Centro de Mecánica del INTI.

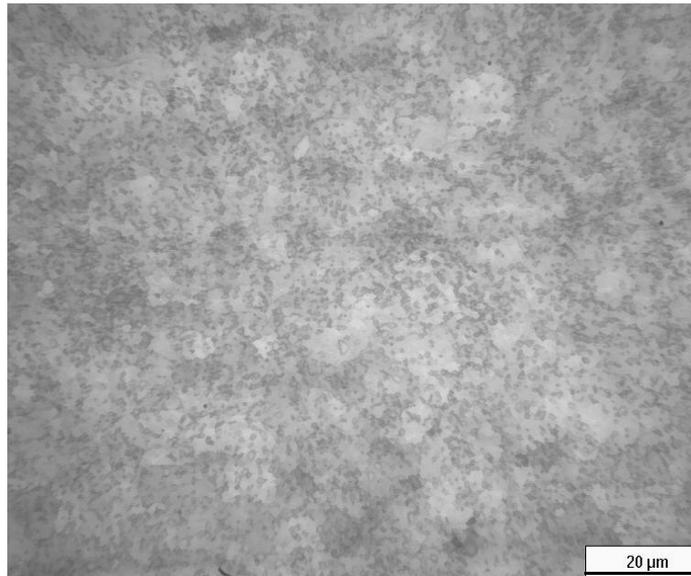


Figura 3.11.- Imagen de microfotografía correspondiente a la válvula de admisión después de su tratamiento térmico a 900 °C. Se observa una microestructura templada y revenida. En este caso sin presencia de carburos.

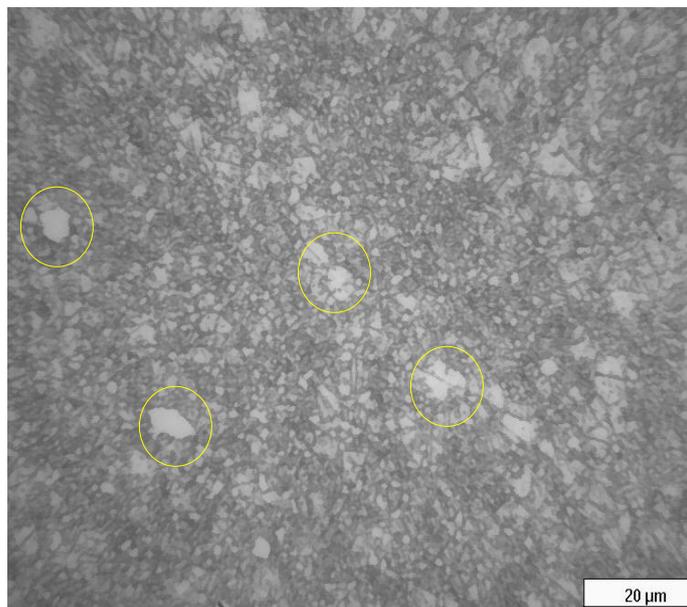


Figura 3.12.- Imagen de microfotografía correspondiente a la válvula de escape después de su tratamiento térmico a 900 °C. Se observa una microestructura templada y revenida, con presencia de carburos (algunos carburos se indican encerrados en circunferencias amarillas).

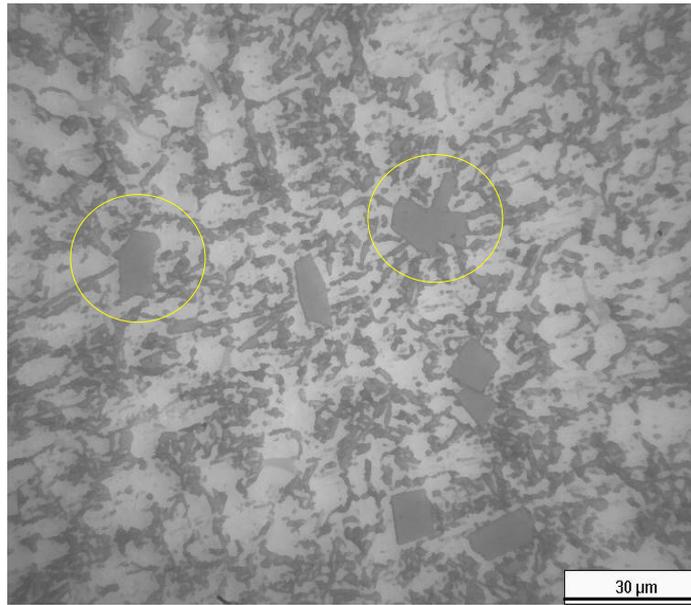


Figura 3.13.- Imagen de microfotografía correspondiente al pistón después de su fundición. En la microestructura se observa las microdendritas (encerradas en circunferencias de color amarillo) producido del propio tratamiento térmico del material.

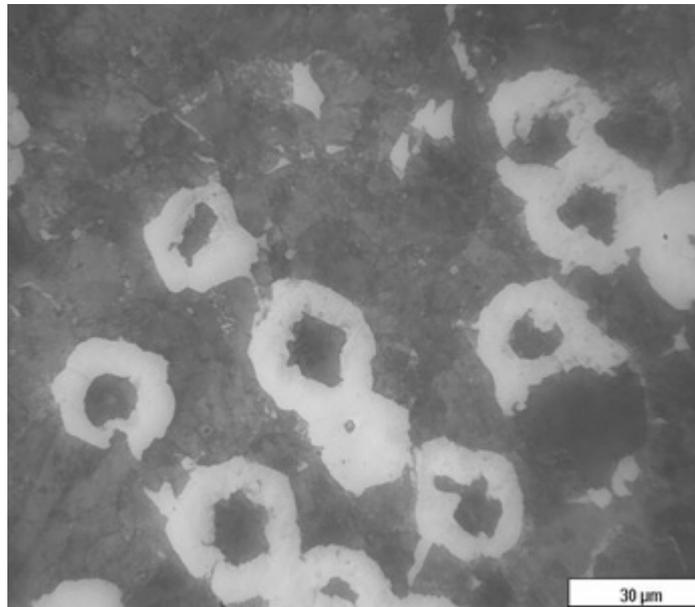


Figura 3.14.- Microfotografía correspondiente al aro después de su tratamiento térmico a 900 °C. La capa de cromo que cubría a la muestra aro se desprende después del tratamiento térmico.

Tabla 3.3.-Valores de dureza de las piezas del motor después de los tratamientos térmicos.

Material	Dureza
Pistón	130 Hv (Brinell)
Válvula de admisión	380 Hv (Vickers)
Válvula de escape	380 Hv (Vickers)
Aro	340 Hv (Brinell)

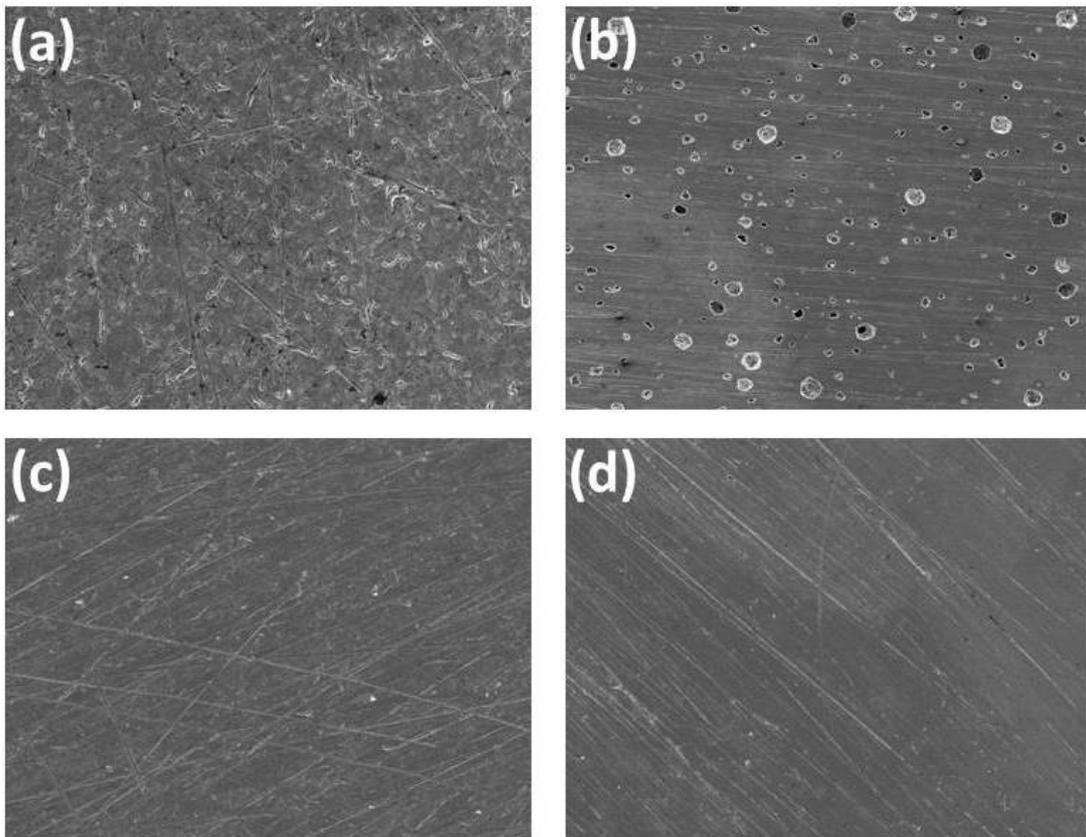


Figura 3.15.- Imágenes SEM de las muestras piezas del motor obtenido de cada tornillo fabricado a excepción de la muestra aro: a) pistón, b) aro, c) válvula de admisión y d) válvula de escape.

### 3.4. Referencias

- [1] Frauenfelder H., R.M. Steffen "Alfa, Beta and Gamma ray Spectroscopy", K. Siegbaghm (Hrsg.), NHPC, N Y (1965) p 997.
- [2] Steffen, R.M., K. Adler "The Electromagnetic Interaction in Nuclear Spectroscopy" W.D. Hamilton (Hrsg.), NHPC, N Y (1975) p 583.
- [3] Hautojarvi P. and Vehanen A. "Introduction to Positron Annihilation, Positron in Solids. Ed. P. Hautojarvi, Springer Verlag, Berlin (1979) p 1-23.
- [4] Triftshanuser W., Positron Annihilation in Microscopic Methods in Metals, from the series "Topics in Current Physics" Ed. U. Gonser, Springer Verlag, Berlin (1979) p 249.

## Capítulo 4

# Efectos del hidrógeno sobre las muestras

En este capítulo se describen los estudios realizados con las muestras en el propio motor de combustión interna y en el sistema de hidrogenación de laboratorio. Se detalla la adaptación del motor para nuestro propósito como así también el montaje del sistema de laboratorio.

El plan original era utilizar como combustible para el motor la mezcla de GNC-H<sub>2</sub>, sin embargo, no se pudo obtener el GNC en las estaciones de expendio ya que solo se permite su venta a vehículos con obleas de habilitación. Por lo tanto se optó por utilizar una mezcla de metano e H<sub>2</sub>, ya que la composición del GNC incluye un 98 % de ese hidrocarburo. Si bien, se preveía producir la mezcla *in situ* utilizando metano de la red de gas e hidrógeno obtenido comercialmente, modificaciones en las disposiciones de seguridad de la UTN (Fac. Reg. La Plata) llevaron a la utilización de la mezcla ya hecha. Dos tubos de 10 m<sup>3</sup> de mezcla CH<sub>4</sub> (90 %) – H<sub>2</sub> (10%) fueron donados por Air Liquide para el proyecto.

Se presentan, además, los resultados obtenidos con las muestras estudiadas sometidas a hidrogenación en ambos sistemas.

## 4.1. Motor de Combustión Interna

Se utilizó un motor de fabricación nacional (Villa, 256 cm<sup>3</sup>) de cuatro tiempos, mono cilíndrico, refrigerado por aire, preparado para funcionar con nafta (Figura 4.1), adaptándolo para el funcionamiento con mezcla de GNC-H<sub>2</sub>. Este motor fue elegido por la particular disposición de las válvulas de admisión y escape, que permitiría modificar adecuadamente la tapa del cilindro. Esta modificación era necesaria para poder insertar en el interior de la cámara de combustión las muestras y sensores de temperatura.



Figura 4.1.- Motor de combustión interna Villa de cuatro tiempos, monocilíndrico, refrigerado por aire, para funcionar con nafta.

### 4.1.1. Modificación del motor de combustión interna

La primera parte de la modificación del motor consistió en realizar agujeros roscados en la tapa del cilindro (Figura 4.2a) para insertar tornillos muestras y tornillos portamuestras (Cap. 3.2). En la Figura 4.2 b, se señalan las posiciones de los diferentes agujeros. En las posiciones 1 y 3 de 4,75 mm de diámetro, fueron ubicados los tornillos con muestras de válvulas de admisión y escape; en las posiciones 2 y 4 (7,8 mm) se colocaron los tornillos con muestras del pistón. En las posiciones 5 y 6 (11 mm) se colocaron los portamuestras que contenían las muestras de Pd o muestras de aro. Eventualmente, en cualquiera de esas posiciones se ubicaban sensores de temperatura. La lámina de Pd fue de procedencia comercial (VEGA y CAMJI S.A.I.C) con una masa de 1,08 g y un espesor de 0,3 mm.

Para asegurar la fijación de los tornillos muestras se utilizaron contratueras las que a su vez eran de utilidad para la inserción y retiro de los tornillos (Figura 4.2 c).

El tubo de escape fue también modificado a fin de incorporar un sensor de temperatura y la llamada sonda Lambda. Este último dispositivo permite determinar la relación entre el flujo de oxígeno en la salida de la cámara y el flujo de oxígeno en la entrada de la misma (Figura 4.3):

$$\lambda = \frac{\text{flujo de oxígeno en la salida de la cámara}}{\text{flujo de oxígeno en la entrada de la cámara}} \quad (4.1)$$

Es importante mantener regulado el mismo valor Lambda (ecuación 4.1), con la finalidad de reproducir todos los ensayos bajo las mismas condiciones experimentales.

La modificación del motor fue realizada en el Laboratorio de Motores del Departamento de Ingeniería Mecánica de la Facultad Regional La Plata – Universidad Tecnológica Nacional, donde también se llevaron a cabo todos los experimentos.

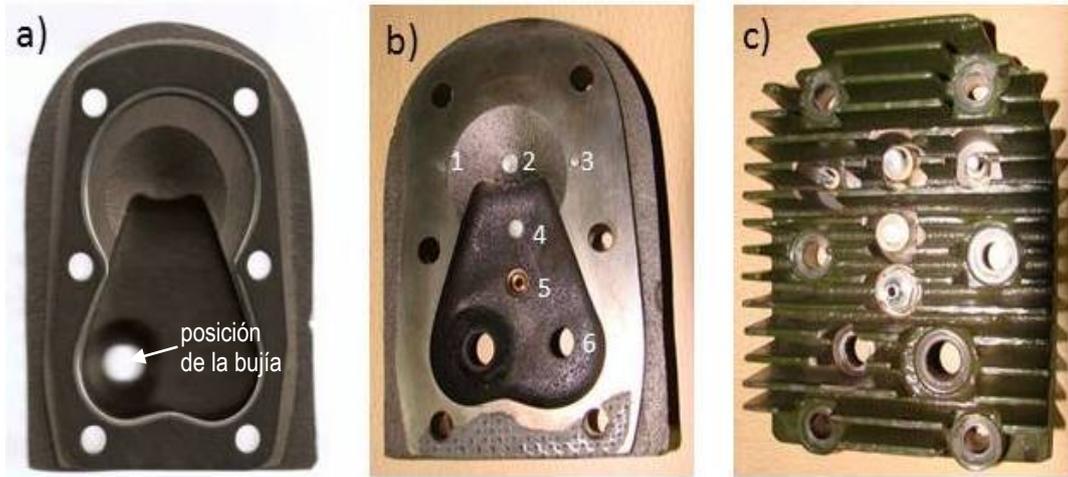


Figura 4.2.- (a) Tapa de la cámara de combustión (vista interna). (b) Tapa de la cámara de combustión con los agujeros realizados, mostrando algunos de los tornillos portamuestras. (c) Vista externa de la tapa modificada.



Figura 4.3.- A la izquierda se muestra el motor antes de que se modifique el tubo de escape. A la derecha se observa el tubo de escape adaptado para la inserción del sensor de temperatura y el sensor Lambda.

## 4.2. Funcionamiento del motor adaptado para CH<sub>4</sub>-H<sub>2</sub> y nafta

La mezcla de CH<sub>4</sub> -H<sub>2</sub>, almacenada en tubos a una presión de 3000 psi, se trasladaba a través de una manguera conectada a un regulador de alta presión, que hacía la función de bajar la presión hasta valores del orden de los 150 psi. Luego el gas ingresaba al regulador de baja presión que lo suministraba al mezclador del motor. El mezclador es el elemento que se encuentra entre el carburador original (nafta) y el filtro de aire (Figura 4.4). Su función es dosificar el combustible gaseoso sobre la corriente de aire aspirada por el motor. Para el arranque del motor se incorporó un motor eléctrico que después del arranque se convertía en un generador de electricidad, constituyendo así la carga impuesta al motor. La energía eléctrica producida era disipada alimentando lámparas óhmicas de alta potencia (Figura 4.5).

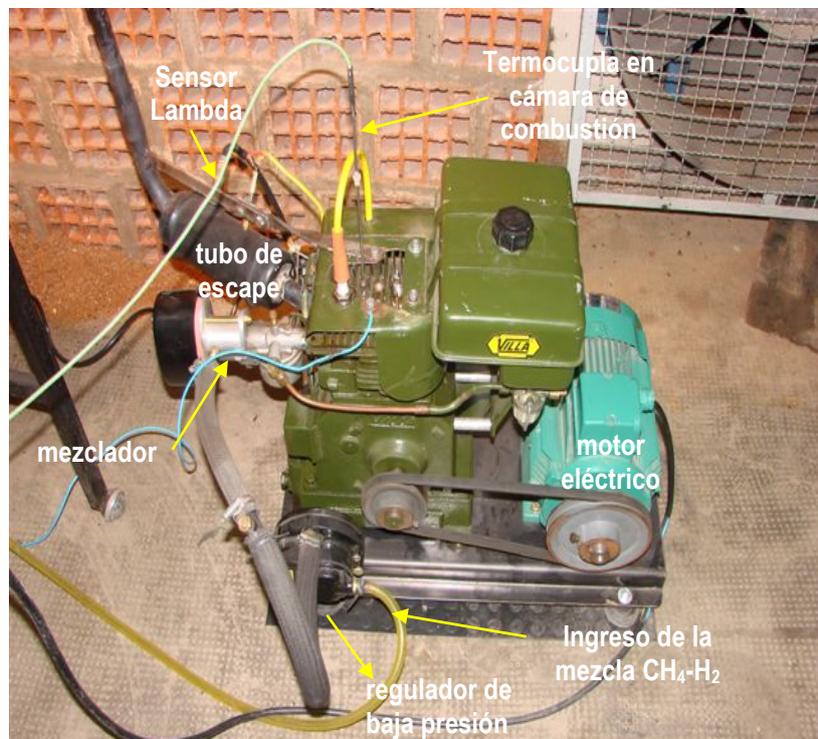


Figura 4.4.- Motor de combustión interna adaptado para funcionar con nafta y GNC-H<sub>2</sub>.



Figura 4.5.- Se muestra las tres lámparas óhmicas utilizadas en los ensayos con el motor disipando un total de 600 watts.

Antes de exponer las muestras a la mezcla de gases en el motor, se realizaron varios ensayos con nafta y con el combustible gaseoso, verificando el buen funcionamiento del motor con las modificaciones realizadas, poniendo a punto los sensores de temperatura y ajustando adecuadamente la entrada de aire. El arreglo experimental del sistema de motor se muestra en la Figura 4.6.



Figura 4.6.- Motor con los dos tubos de mezcla  $\text{CH}_4\text{-H}_2$  que están conectados mediante una manguera de plástico por donde fluye el combustible a baja presión hacia el motor.

La temperatura promedio registrada en la cámara de combustión (CC), en la posición central 5, fue obtenida utilizando primero una termocupla al ras de la superficie interna de la tapa del cilindro y luego a una profundidad de 5 mm (Figura 4.7). El espacio entre el cilindro y la tapa del motor no permitió colocarla a una profundidad mayor.

En la Tabla 4.1 se consignan las temperaturas medidas en las dos posiciones de la termocupla y en el tubo de escape, con el motor funcionando con los dos combustibles, tanto con carga como sin ella. También se muestran los valores del índice lambda en cada caso.

Tabla 4.1.-Valores promedio de temperatura e índice Lambda obtenidos usando como combustibles nafta y CH<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>

Motor	Temperatura promedio al interior del TE(°C)		Temperatura promedio al interior de la CC (°C)				Índice promedio Lambda (λ)	
			5 mm		0 mm			
	nafta	CH <sub>4</sub> -H <sub>2</sub>	nafta	CH <sub>4</sub> -H <sub>2</sub>	nafta	CH <sub>4</sub> -H <sub>2</sub>	nafta	CH <sub>4</sub> -H <sub>2</sub>
<b>Sin carga</b>	500	448	700	620	200	170	1,05	1,03
<b>Con carga</b>	550	458	750	670	250	200	0,92	0,97

Después de los ensayos descriptos se comenzó a utilizar el motor con las muestras en el interior de la cámara de combustión y utilizando siempre el combustible gaseoso. Así, en el primer experimento, se insertaron los tornillos muestras del pistón y muestras de las válvulas de admisión en la tapa del motor. En el segundo experimento se expusieron las muestras tornillos de válvula de escape, de pistón y muestras de Pd. En el siguiente experimento se expusieron las muestras de Pd, de válvula de admisión y de pistón. Finalmente, en el cuarto experimento se expusieron las muestras de aro, de válvula de escape y de pistón. Cada experimento tuvo una duración de 3 horas y un consumo de combustible de 33 kg.

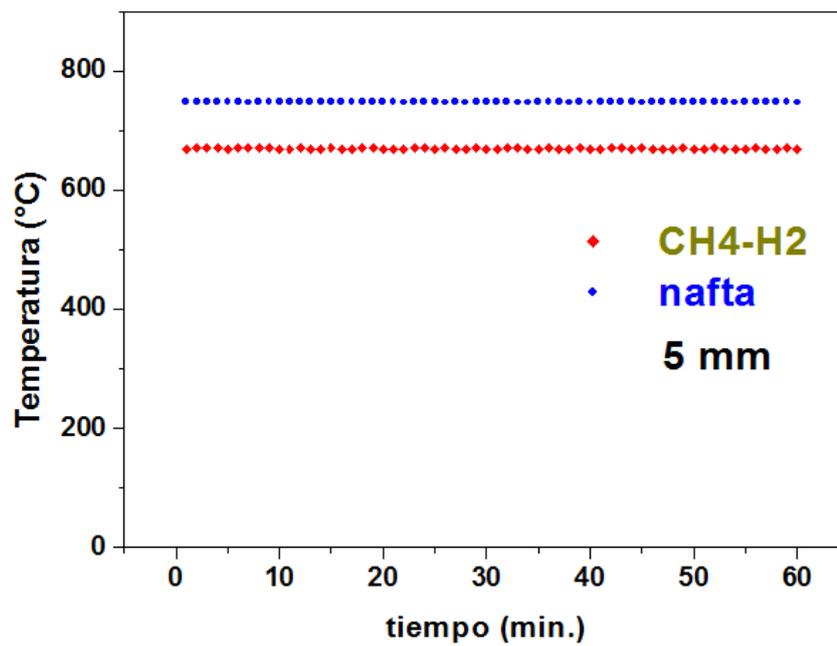
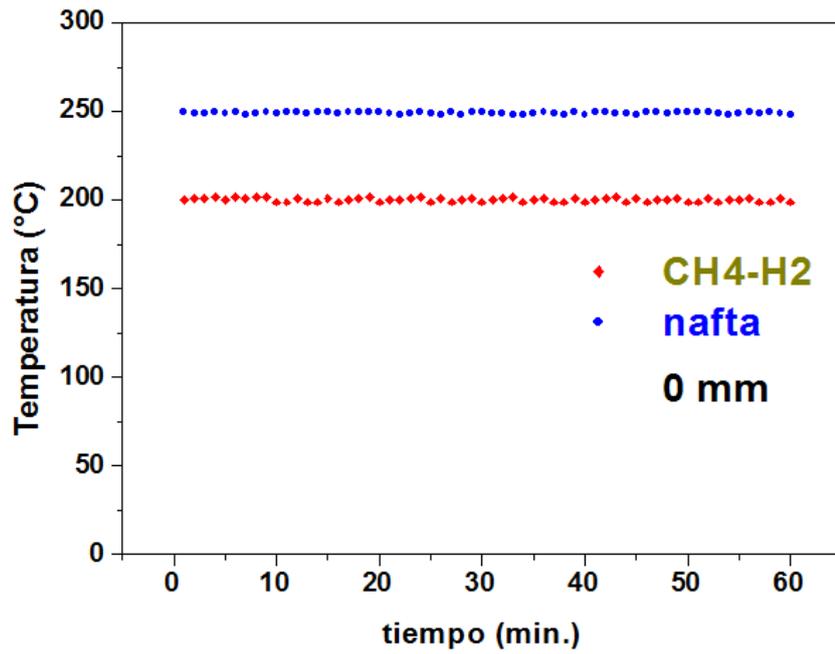


Figura 4.7.- Curvas de temperatura en función del tiempo del sensor de temperatura ubicado a 0 mm (parte superior) y 5 mm (parte inferior) del nivel de superficie de la tapa de la cámara de combustión (lado interior). Las medidas se tomaron minutos después de poner en funcionamiento el motor primero con nafta (puntos azules) y posteriormente con la mezcla CH<sub>4</sub>-H<sub>2</sub> (puntos rojos).

## 4.3. Muestras en el seno del motor

Las muestras se analizaron, antes y después de su exposición a la mezcla de gases por las técnicas DRX y PALS.

### 4.3.1. Medidas DRX

Se presentan los patrones DRX de las muestras de piezas del motor y de Pd, antes y después de su exposición al funcionamiento del motor utilizando como combustible la mezcla de  $\text{CH}_4\text{-H}_2$ . Todas las muestras fueron realizadas en un rango de  $35^\circ - 90^\circ$ , con un paso de  $0,02^\circ$  por cada segundo, a excepción de las muestras de pistón que fueron analizadas entre  $25^\circ - 90^\circ$ . En la Figura 4.8 se muestra el difractograma de rayos X correspondiente a la muestra del pistón, antes de exponerla a la combustión del motor. Varios picos de este difractograma pertenecen a la estructura fcc (identificada con círculos de color rojo) con parámetro de red  $a = 4,05 \text{ \AA}$ , del aluminio (Al) puro, y el resto de picos de menor intensidad (identificados con cuadrados de color azul) corresponden a la estructura fcc con parámetro de red  $a = 5,43 \text{ \AA}$ , del silicio (Si) puro. Esta asignación es consistente con los resultados del análisis de la composición química del pistón que indica la presencia de Al con 84 % masa y Si con 13 % masa, como consta en la Tabla 3.2. El difractograma de rayos X de la muestra de pistón después de su exposición a la combustión del motor (Figura 4.9), no evidencia variación alguna con respecto al difractograma de la Figura 4.8. En la Figura 4.10 parte superior, se observa el difractograma de rayos X correspondiente a la muestra de válvula de admisión (VA) antes de su exposición a la mezcla de los gases. Este difractograma corresponde a la estructura bcc de Fe con parámetro de red  $a = 2,86 \text{ \AA}$ , elemento mayoritario (Fe), según el análisis químico que indica la Tabla 3.2. El difractograma de rayos X correspondiente a la muestra de válvula de admisión después de su exposición a la mezcla de

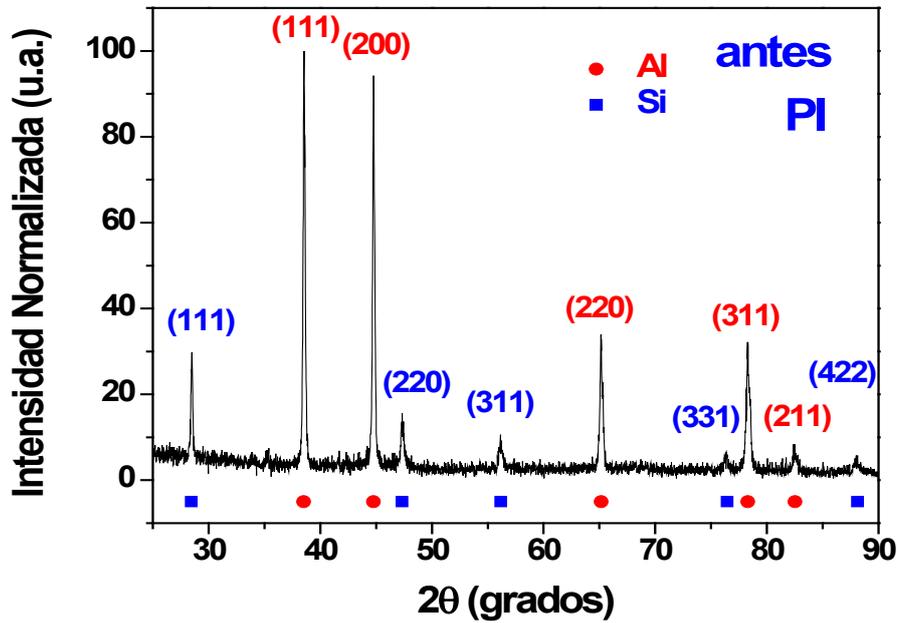


Figura 4.8.- Difractograma correspondiente a la muestra pistón (PI) antes de su exposición al funcionamiento del motor utilizando como combustible la mezcla de  $\text{CH}_4 - \text{H}_2$ . La indexación corresponden a la estructura fcc del Al (círculo de color rojo) y Si (cuadrado de color azul).

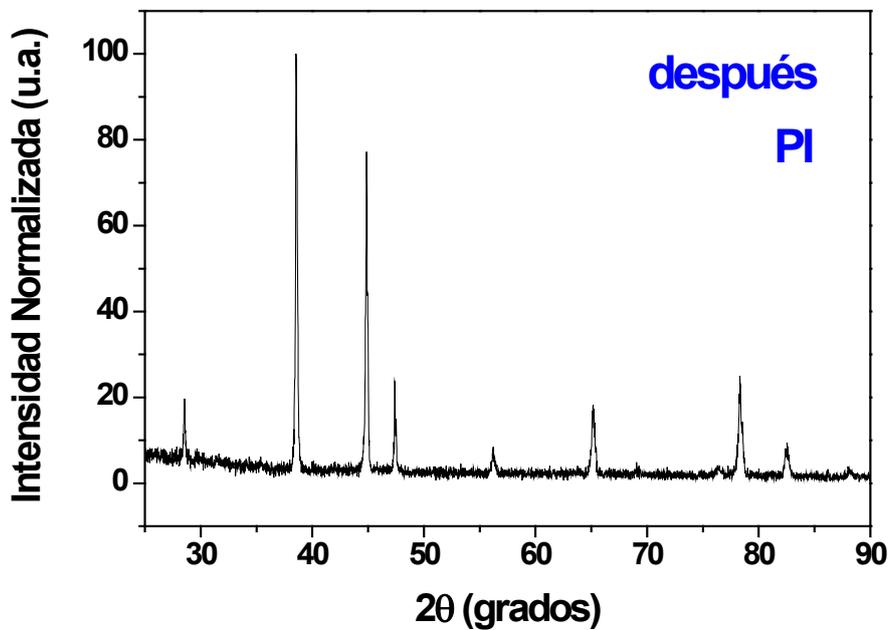


Figura 4.9.- Difractograma correspondiente a la muestra de pistón después de su exposición al funcionamiento del motor utilizando como combustible mezcla de  $\text{CH}_4 - \text{H}_2$ . No se observa modificación alguna con respecto del anterior espectro de rayos X, denominado antes PI.

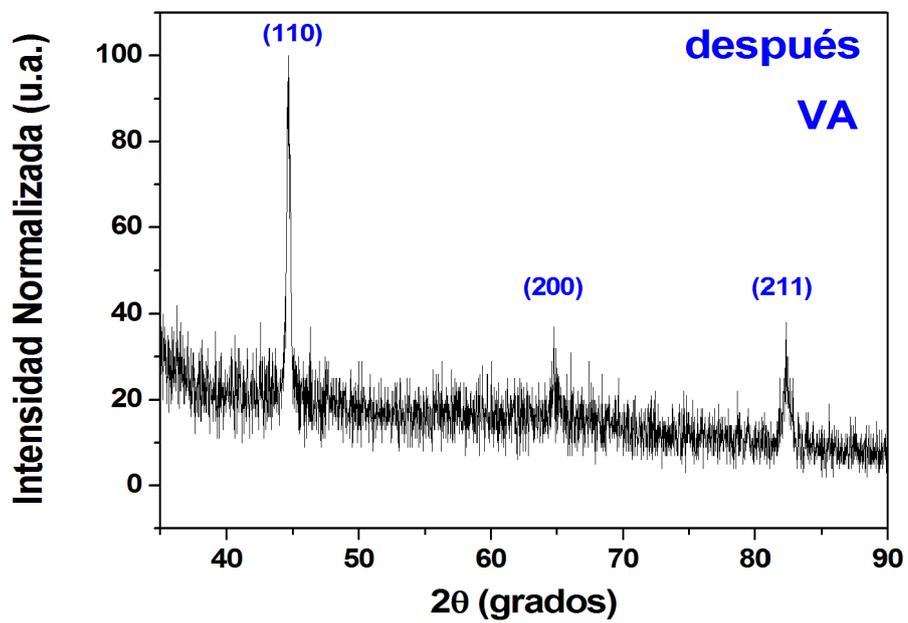
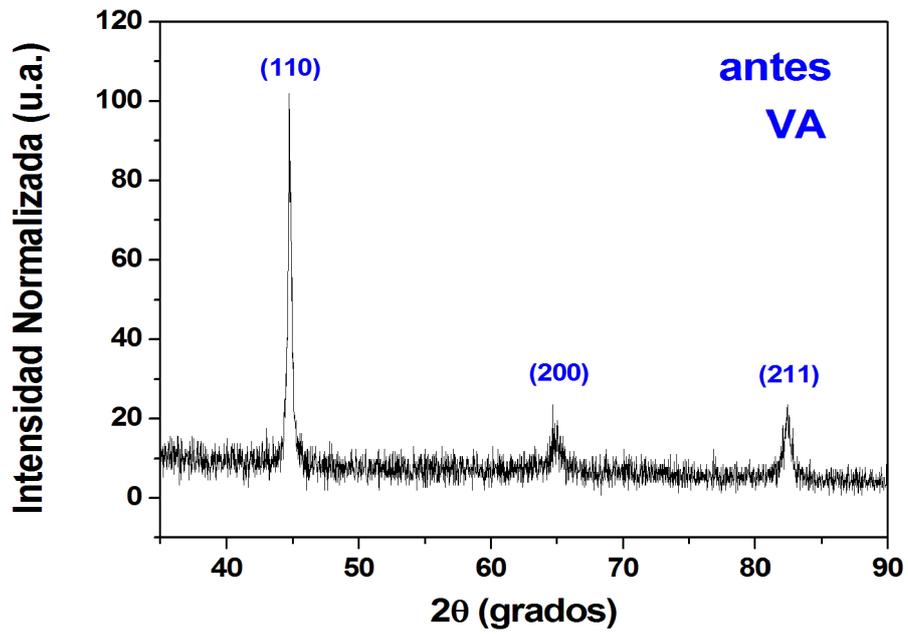


Figura 4.10.- Difractogramas correspondientes a las muestras de válvula de admisión (VA) antes (parte superior) y después (parte inferior) de su exposición al funcionamiento del motor utilizando como combustible la mezcla de  $\text{CH}_4$  -  $\text{H}_2$ . La indexación corresponde a la estructura bcc del Fe.

CH<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>, (Figura 4.10 parte inferior), no muestra diferencia con el difractograma correspondiente a su estado inicial (Figura 4.10 parte superior).

En la Figura 4.11 se observa el difractograma de rayos X correspondiente a la muestra de válvula de escape (VE) antes de su exposición a la combustión del motor (parte superior). Este difractograma corresponde a la estructura fcc del Fe con parámetro de red  $a = 3,591 \text{ \AA}$ . El difractograma correspondiente a la muestra de VE después de su exposición a la mezcla de CH<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>, (Figura 4.11 parte inferior), no muestra diferencia significativa con respecto al difractograma correspondiente a su estado inicial (Figura 4.11 parte superior).

En la Figura 4.12 se observa el difractograma de rayos X correspondiente a la muestra de aro antes de su exposición a la combustión del motor (parte superior). Este difractograma corresponde a la estructura bcc del Fe con parámetro de red  $a = 2,86 \text{ \AA}$ , de acuerdo con el análisis químico que muestra que el Fe es el elemento mayoritario (Tabla 3.2). El patrón DRX correspondiente a la muestra de aro después de su exposición a la combustión del motor, (Fig. 4.12 parte inferior), no tiene diferencia con respecto al difractograma correspondiente a su estado inicial.

La Figura 4.13 (a) muestra el difractograma de rayos X de la muestra de paladio antes de su exposición a la mezcla de gases en la cámara de combustión que corresponde a la estructura fcc del Pd con parámetro de red  $a = 3,889(2) \text{ \AA}$ . El difractograma de la muestra de paladio expuesta a la combustión del motor (Figura 4.13 b) difiere del anterior en la intensidad relativa de los picos. Este resultado, relacionado a la modificación en la textura de la muestra, es consecuencia de la absorción de H, como se discutirá en capítulos siguientes.

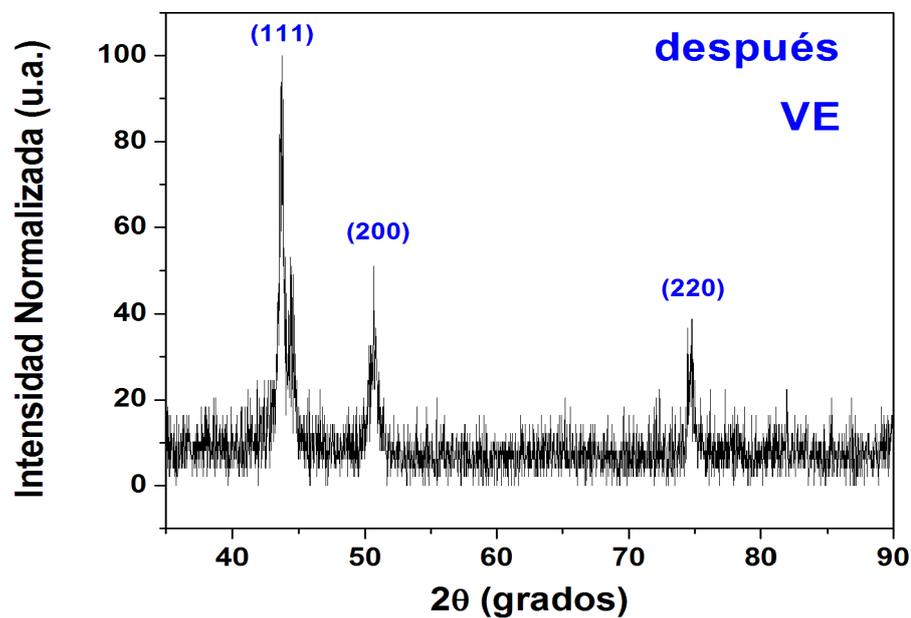
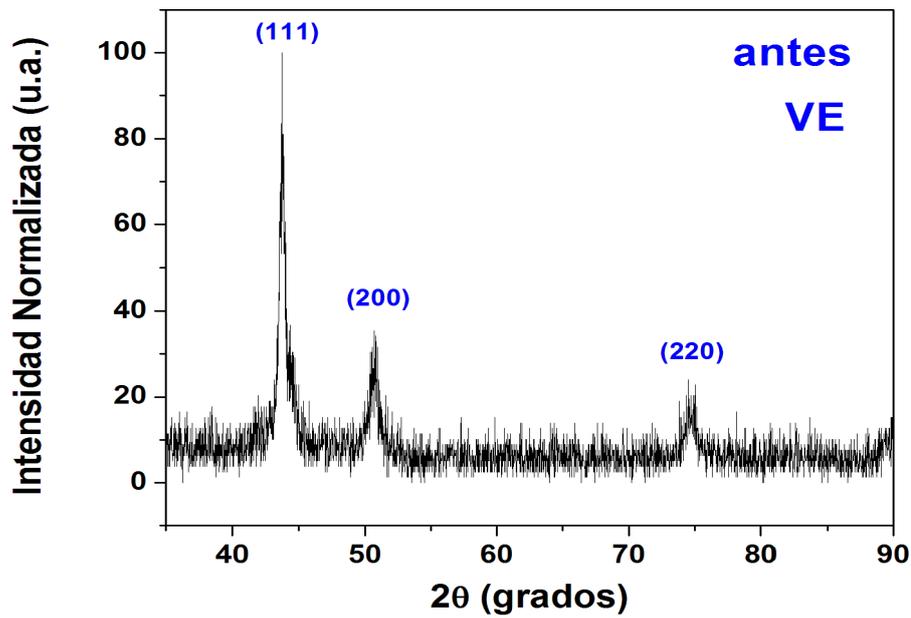


Figura 4.11.- Difractogramas correspondientes a la muestra válvula de escape (VE) antes (parte superior) y después (parte inferior) de su exposición al funcionamiento del motor utilizando como combustible la mezcla de  $\text{CH}_4\text{-H}_2$ . La indexación corresponden a la estructura fcc del Fe.

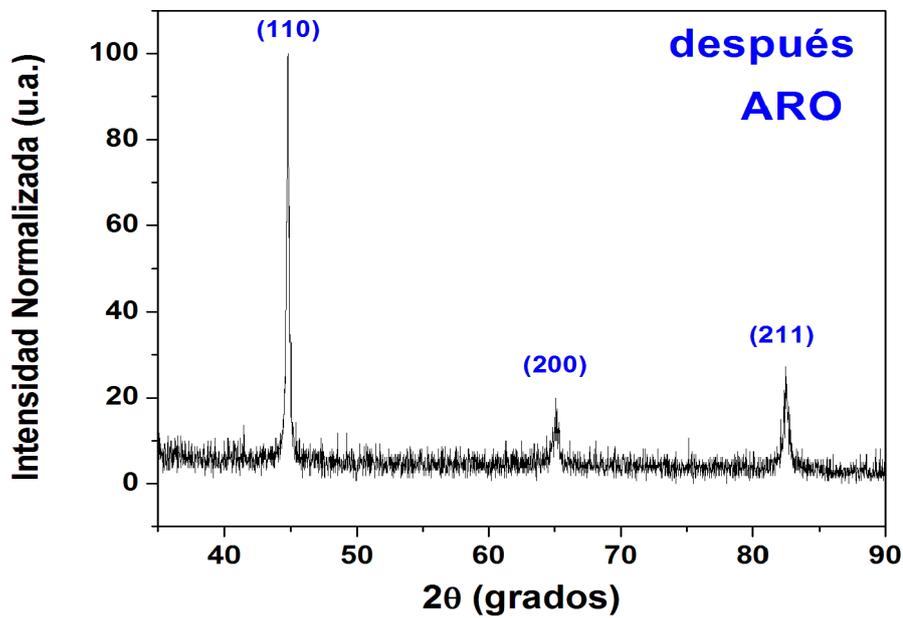
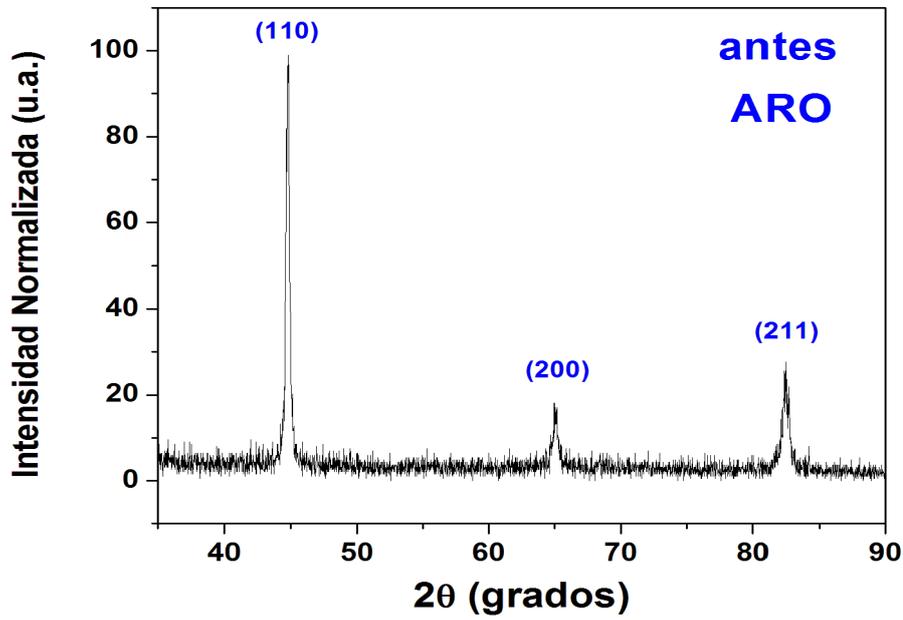


Figura 4.12.- Difractogramas correspondientes a las muestras de aro antes (parte superior) y después (parte inferior) de su exposición al funcionamiento del motor utilizando como combustible la mezcla de  $\text{CH}_4 - \text{H}_2$ . La indexación de los picos corresponde a la estructura bcc del Fe.

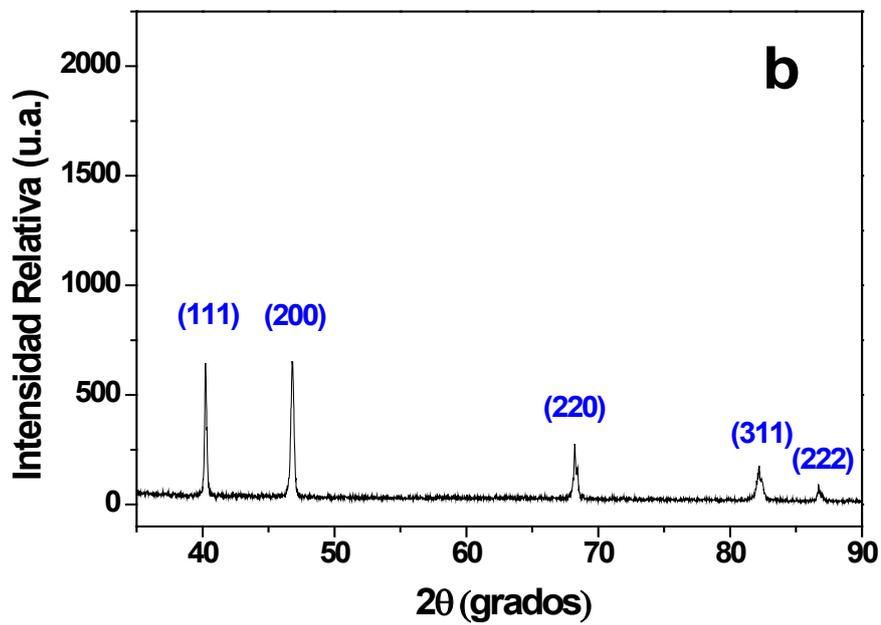
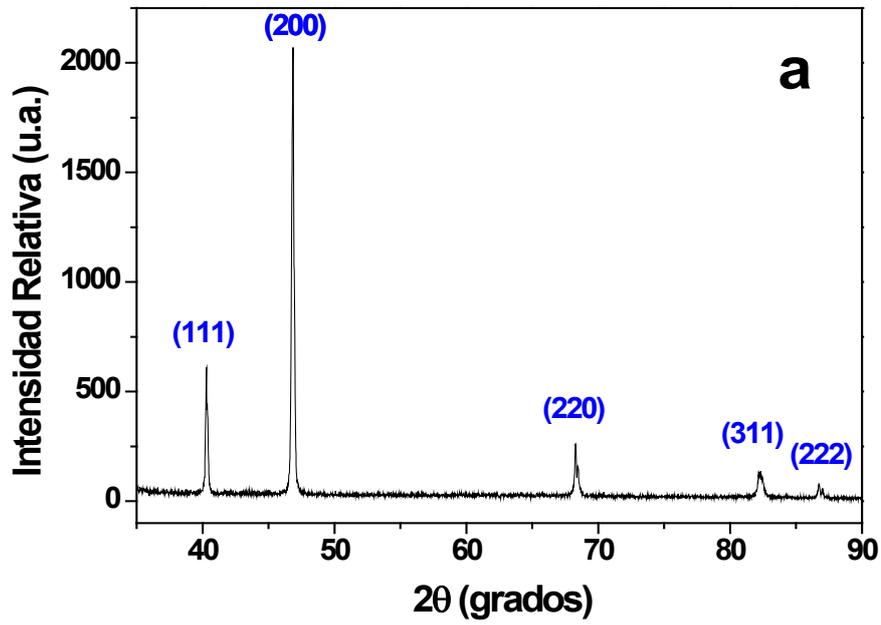


Figura 4.13.- Difractogramas correspondientes a una muestra paladio (a) antes y (b) después de su exposición al funcionamiento del motor utilizando como combustible la mezcla de  $\text{CH}_4\text{-H}_2$ . Las indexación corresponde a la estructura fcc del Pd.

## 4.3.2. Medida PALS

Para los análisis por PALS se necesitan dos piezas idénticas por cada material. Las muestras de pistón y de válvulas, se obtuvieron de cortes de 2 mm de espesor de los tornillos muestras de cada material. Esto se hizo antes y después de exponer las muestras al funcionamiento del motor. Igual procedimiento se llevó a cabo con muestras de aro y láminas de Pd.

Los espectros de vidas medias fueron analizados con el programa POSITRONFIT [1] proponiendo en todos los casos tres decaimientos exponenciales sin corrección de fuente. La primer componente,  $\tau_1$ , está asociada con la vida media de bulk del material (Tabla 4.2). La segunda componente corresponde a aniquilaciones en la propia fuente, en nuestro caso kapton, ( $\tau_2 = 386\text{ps}$ ) mientras que la tercer componente,  $\tau_3$  (con vidas medias del orden de los 2 ns e intensidades del orden del 1-2 %) se asocia a aniquilaciones en las inmediaciones de la fuente. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 4.2, no observándose variación significativa en las vidas medias de los positrones.

Tabla 4.2.- Resultados del tiempo de vida del positrón  $\tau_1$  en las muestras de piezas del motor (pistón, válvula de admisión VA, válvula de escape VE, aro) y muestra de Pd; antes y después de la exposición a la mezcla de  $\text{CH}_4\text{-H}_2$ .

<b>Material</b>	<b>Antes de <math>\text{CH}_4\text{-H}_2</math> <math>\tau_1</math> (ps)</b>	<b>Después de <math>\text{CH}_4\text{-H}_2</math> <math>\tau_1</math> (ps)</b>
<b>Pistón</b>	170(2)	174(2)
<b>VA</b>	156(2)	155(2)
<b>VE</b>	153(2)	157(2)
<b>Aro</b>	190(2)	195(2)
<b>Pd</b>	110(2)	112(2)

Los valores de vidas medias del positrón al interior de la muestra de Pd son muy concordantes con los valores de literatura [2-3] característico al paladio puro.

#### 4.4. Sistema de Hidrogenación de Laboratorio

El dispositivo experimental utilizado para los tratamientos de hidrogenación se muestra en la Figura 4.14, éste consta de una cámara de hidrogenación donde se ubica la muestra. La cámara se puede conectar al sistema de vacío y a un tubo de H<sub>2</sub>. La presión de la cámara y la temperatura de la muestra se monitorearon mediante sensores adecuados. Se utilizó una termocupla Cr-Al en contacto con la muestra. Para variar la temperatura de la muestra se colocó



Figura 4.14.- Sistema de Hidrogenación de Laboratorio utilizado en los ensayos de carga y descarga de hidrógeno en los distintos materiales estudiados.

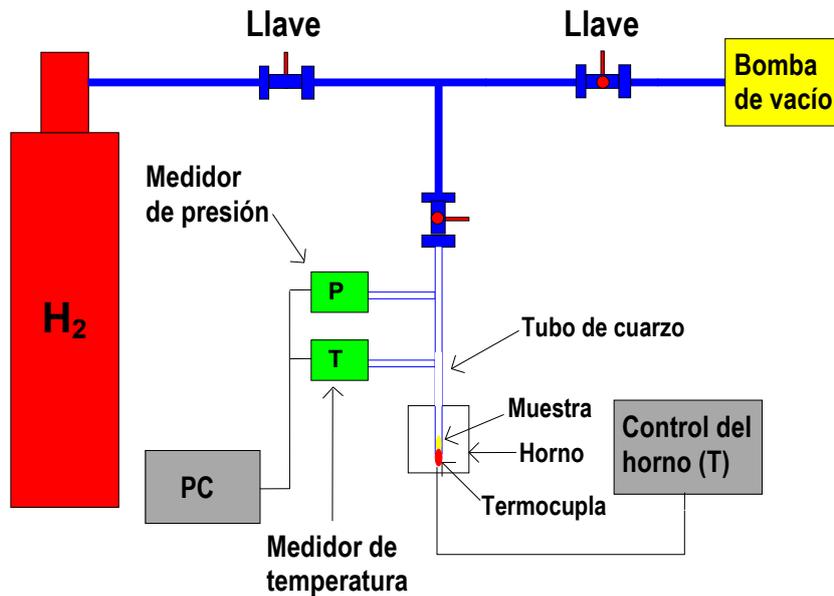


Figura 4.15.- Esquema bloques del Sistema de hidrogenación de Laboratorio.

el extremo del tubo de ensayo en un horno eléctrico (Figura 4.15). La temperatura del horno fue registrada con una termocupla Cr-Al. El horno operó a temperatura programada controlada automáticamente. La presión del gas en la cámara fue medida utilizando un sensor de presión adecuado para un rango de medida de 0,01 mbar hasta 2 bar.

El proceso de hidrogenación consiste en someter a las muestras colocadas en la cámara a temperatura ambiente y a una presión inicial,  $P_i$  a un tratamiento térmico a alta temperatura durante un tiempo preestablecido. Al aumentar la temperatura de la cámara se observa (Figura 4.16) que la presión del gas se incrementa como consecuencia del calentamiento. Al finalizar el tratamiento térmico se deja que el sistema se enfríe lentamente hasta llegar a una presión constante  $P_f$ . Si la presión final es menor que la presión inicial, esto indica que hubo absorción de  $H_2$  y puede estimarse la cantidad de gas absorbido.

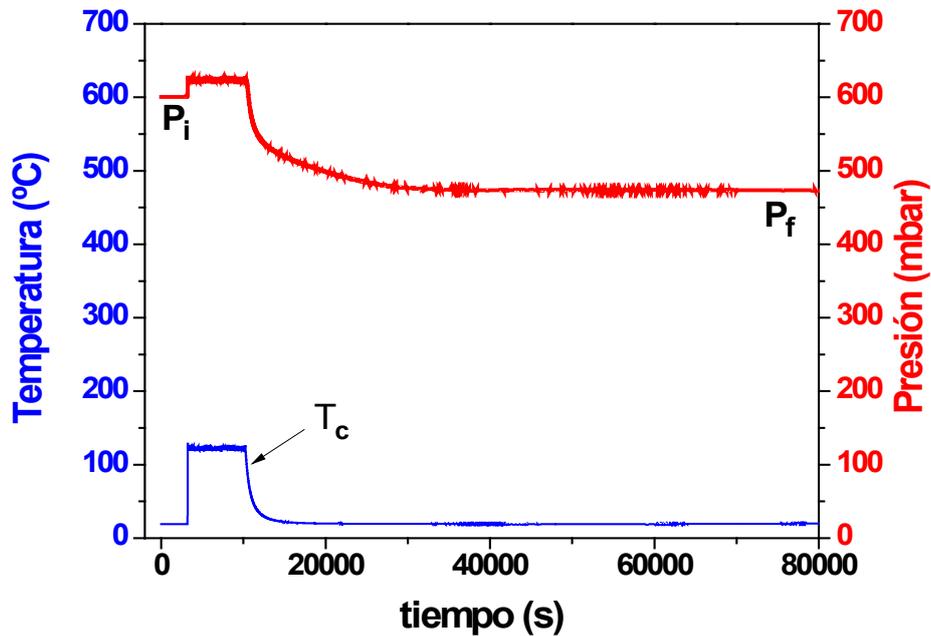


Figura 4.16.- Curva típica (curva roja) de absorción de hidrógeno en materiales donde la presión inicial está identificada como  $P_i$  y la presión final como  $P_f$ . La curva azul es el registro de la temperatura.

Para el cálculo de la concentración de hidrógeno absorbido en el material, asumiremos que puede tratarse al hidrógeno gaseoso como un gas ideal. Resultando el número de moles absorbidos,

$$\Delta n = (P_i - P_f) \frac{V}{RT} \quad (4.2)$$

donde,  $P_i$  y  $P_f$  son las presiones inicial y final,  $V$  es el volumen de la cámara,  $n$  es el número de moles de  $H_2$ , y  $T$  es la temperatura absoluta y  $R$  es la constante universal de gas ideal ( $R = 8,314 \text{ J/mol-K}$ ).

Finalmente, la concentración de hidrógeno en el metal  $x(H / M)$  quedará expresada por la relación atómica  $H / M$ , ( $H$  átomos de hidrógeno,  $M$  átomos del metal) como:

$$x = \frac{2 \Delta n(H_2)}{N_M} \quad (4.3)$$

donde  $N_M$  es el número de moles de átomos del metal.

## 4.5. Muestras en el sistema de hidrogenación

### 4.5.1. Medidas de la absorción de hidrógeno

Las muestras fueron expuestas al gas de hidrógeno, a una temperatura de 900 °C (muestras de válvula de admisión, válvula de escape y aro) y de 400 °C (muestras de Pistón), durante más de 72 horas y a presiones iniciales de 1000 mbar. En la Figura 4.17, se muestra una curva de absorción (curva roja) correspondiente a la muestra aro, observamos que la presión inicial  $P_i$  y presión final  $P_f$  coinciden, por lo tanto no se observa absorción de H en el material. Resultados similares se obtuvieron para las muestras de las válvulas y del pistón. También se obtuvieron resultados similares para estas muestras exponiéndolas a una temperatura de 125 °C, como se muestra en la Figura 4.18 correspondiente a la muestra de aro.

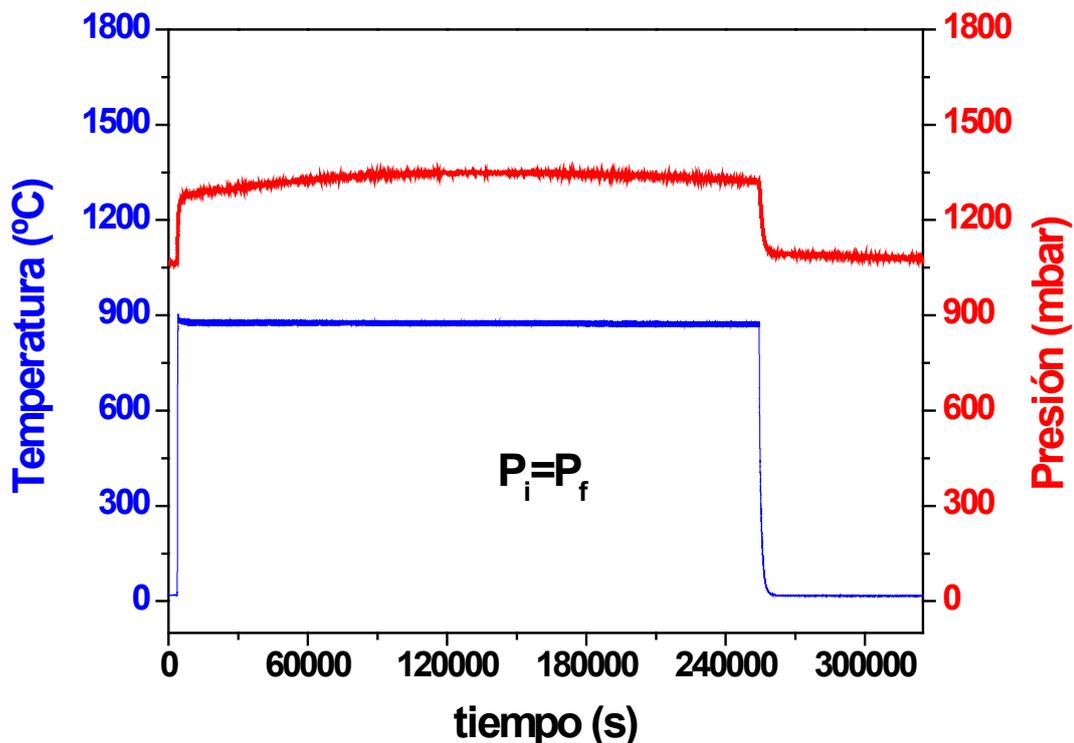


Figura 4.17.- Curva de absorción correspondiente a la muestra de aro (curva roja) expuesto al gas de hidrógeno a una presión de 1 bar con tratamiento térmico de 900 °C (curva azul) durante 3 días.

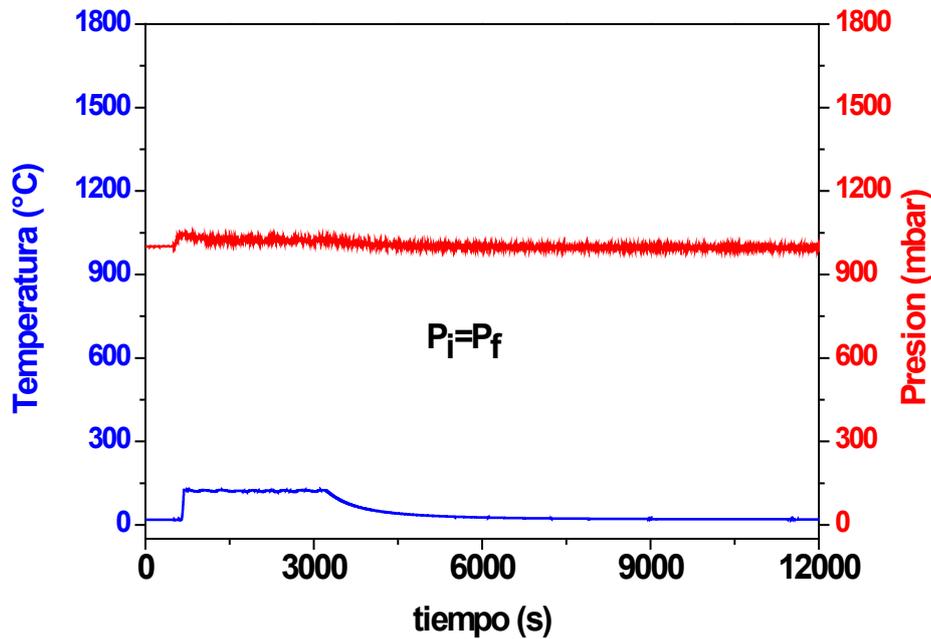


Figura 4.18.- Curva de absorción correspondiente a la muestra de aro (curva roja) expuesto al gas de hidrógeno a una presión inicial de 1000 mbar con tratamiento térmico de 125 °C (curva azul) durante 40 minutos.

En la Figura 4.19 se muestra una curva típica de absorción de una lámina de paladio instalada en el sistema de hidrogenación (SH) de laboratorio. El sistema fue cargado a temperatura ambiente con una presión inicial ( $P_i$ ) de 1520 mbar. Posteriormente se elevó la temperatura de la lámina hasta aproximadamente 1000 °C, como se indica en la figura, registrándose la esperada variación de la presión. Se observa una ligera caída en la presión cuando la temperatura se acerca a un valor crítico (de aprox. 100 °C), que indica el inicio de la absorción del hidrógeno. Esta absorción se interrumpe inmediatamente al continuar subiendo la temperatura de la lámina. Cuando la temperatura se estabiliza, la presión en la cámara alcanza el valor  $P_1$  de 1713 mbar. Al apagar el horno desciende la presión desde  $P_1$  hasta  $P_2$ , debido al enfriamiento del gas. Cuando la temperatura de la lámina se aproxima a la temperatura crítica mencionada anteriormente, se reactiva el proceso de absorción. Éste finaliza cuando el sistema

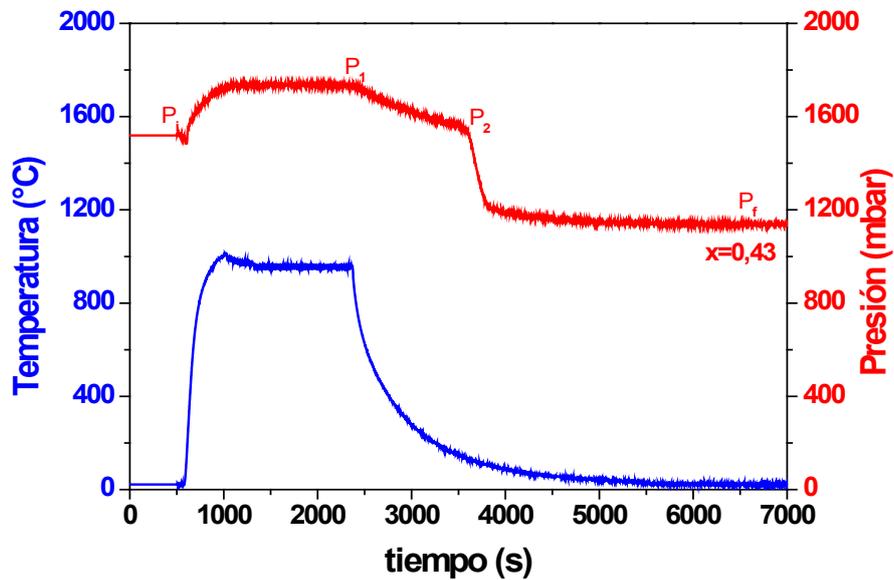


Figura 4.19.- Curva típica de absorción de hidrógeno en paladio tratada térmicamente a 1000 °C (línea de color rojo). La curva en color azul representa la temperatura en la muestra.

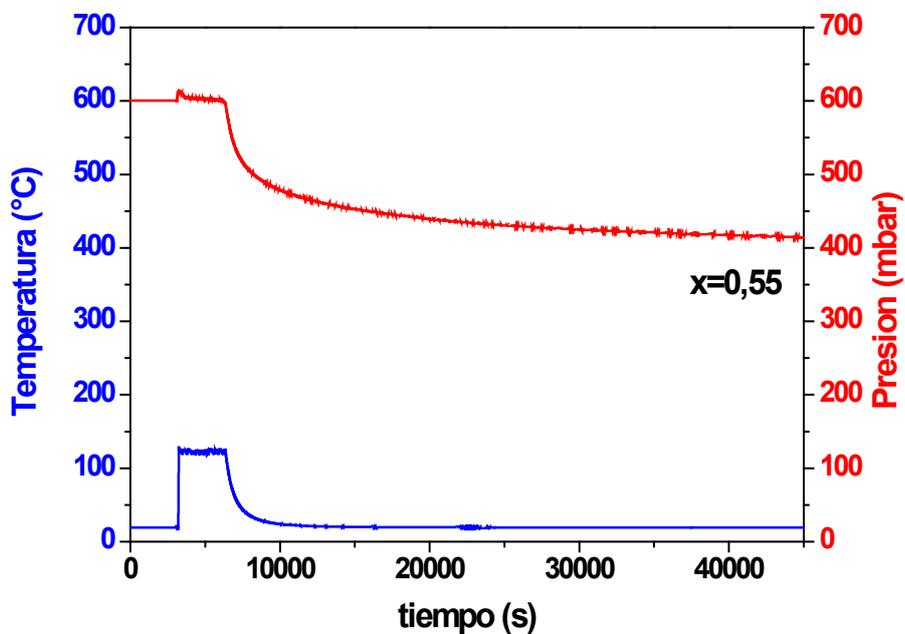


Figura 4.20.- Curva típica de absorción de hidrógeno en paladio tratada térmicamente a 125 °C (curva roja). La curva en color azul representa la temperatura en la muestra.

alcanza una presión final  $P_f$ . Así la concentración de hidrógeno absorbido es  $x=0,43$ . Después de éste experimento se decidió utilizar  $125\text{ }^\circ\text{C}$  como temperatura de tratamiento de las muestras de Pd. En la Figura 4.20 se muestra la curva de absorción de H a una presión inicial de 600 mbar y con un tratamiento térmico a  $125\text{ }^\circ\text{C}$  durante 40 minutos. Se observó una absorción de H correspondiente a  $x=0,55$ .

## 4.5.2. Medidas PALS

Los tiempos de vida media de los positrones en las piezas del motor (pistón, válvulas, aro) no muestran cambios significativos antes y después de la exposición por  $\text{H}_2$  en el SH (Tabla 4.3). Estos resultados indican la no absorción de hidrógeno por las diferentes piezas del motor en el SH. Al igual que en el punto 4.3.1, los espectros de vidas medias fueron ajustados con tres vidas medias, siendo la componente  $\tau_1$  asignada a aniquilaciones en el bulk del material (Tabla 4.3)

Tabla 4.3.- Resultados del tiempo de vida media del positrón  $\tau_1$  en las muestras de piezas del motor (pistón, válvula de admisión, válvula de escape, aro); antes y después de la exposición en atmósfera de hidrógeno (Datos correspondientes a tratamientos térmicos a  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ ).

Material	Antes de $\text{H}_2$ $\tau_1$ (ps)	Después de $\text{H}_2$ $\tau_1$ (ps)
Pistón	170(2)	173(2)
VA	156(2)	154(2)
VE	153(2)	155(2)
Aro	190(2)	185(2)

Los resultados PALS para muestras de Pd, antes y después del tratamiento en el SH, que condujo a una absorción  $x=0,55$ , fueron 110(2) ps y 155(2) ps, respectivamente. Se observó que al extraer el H el tiempo de vida media vuelve a la muestra de partida de Pd, es decir que el efecto de la hidrogenación es reversible. Este resultado confirmó la capacidad de la técnica PALS en la detección del ingreso de hidrógeno en el Paladio.

## 4.6. Conclusiones

Se logró la conversión de un motor de combustión interna en una cámara de combustión cíclica para el análisis de los materiales bajo condiciones de trabajo. Esta adaptación incluyó la inserción de sensores de temperatura en los lugares donde fueron ubicadas las muestras.

Se concretó el funcionamiento del motor con el combustible  $\text{CH}_4$  y  $\text{H}_2$ , midiendo la temperatura en sitios del motor donde se colocaron las muestras. Se monitoreó el régimen de trabajo del motor mediante una sonda Lambda y la condición de carga del motor mediante la medida de la potencia eléctrica generada.

Los materiales bajo estudio se obtuvieron de las propias piezas (válvulas, aro y pistón) de un motor de combustión interna. Las muestras de válvula y aro fueron obtenidas mediante corte de las mismas piezas. Las muestras de pistón se obtuvieron a partir de un lingote preparado por fundición de un pistón.

A la vez se utilizaron muestras de paladio (Pd) como un sensor de hidrógeno tanto dentro de la cámara de combustión del motor como en el sistema de hidrogenación en laboratorio.

La exposición de los materiales del motor a la explosión de la mezcla  $\text{CH}_4\text{-H}_2$  no produce modificaciones observables por DRX y PALS. Lo mismo ocurre en el caso de tratamientos en el sistema SH.

Las muestras de Pd sometidas a la explosión de la mezcla  $\text{CH}_4\text{-H}_2$  no mostraron modificación en las vidas medias de los positrones. Sólo se observó una modificación en la intensidad relativa de los picos de Difracción de Rayos X. La posibilidad que esta modificación en la textura de la muestra esté relacionada con la presencia de hidrógeno será discutida en el capítulo siguiente.

Por el contrario las muestras de Pd sometidas a tratamientos en el SH, muestran absorción de H en la reducción de la presión del sistema y en el aumento de la vida media de los positrones.

## 4.7. Referencias

- [1] Kirkegaard P., Pedersen N. y Eldrup M. *PATFIT Program Piso-M-2740*. RNL, Roskilde, Denmark (1989).
- [2] Sakaki K., Mizuno M., Araki H., Shirai Y. *The effect of the hydrogen process on the production of lattice defects in Pd*. *Journal of Alloys and Compounds* 414, 204-206, (2006).
- [3] Mizuno M., Tonomori R., Sakaki K., Araki H., Shirai Y. *First-principles calculations of position lifetimes of lattice defects induced by hydrogen absorption*. *Solid State Ionics* 172, 149-153, (2004).

## Capítulo 5

# Efectos de hidrogenación en láminas de paladio

En el presente capítulo describiremos los estudios realizados en el sistema de hidrogenación de laboratorio de láminas de paladio. Las muestras de Pd fueron sometidas a tratamientos térmicos en atmósfera de hidrógeno, variando las presiones iniciales y tiempo de exposición ( $t_e$ ) de los tratamientos, mediante ciclos de absorción-desorción continuos.

Las técnicas de caracterización utilizadas fueron Difracción de Rayos X (DRX), Correlaciones Angulares Perturbadas (PAC) y Espectroscopía de Aniquilación de Positrones (PALS).

En algunos casos, se realizó un análisis morfológico utilizando técnicas de Microscopia Electrónica de Barrido (SEM), Metalografía y microdureza que se realizaron en el laboratorio del Centro de Mecánica –INTI.

En los casos de tratamientos cíclicos se observó la cinética de absorción-desorción de hidrógeno realizando un modelado de estos procesos.

## 5.1. Absorción de hidrógeno en Paladio

En el capítulo anterior se hizo un análisis de la absorción de H en Pd, utilizando el sistema de hidrogenación, a una temperatura programada de 1000 °C y se encontró que cerca a 100 °C se produce la absorción del H por lo tanto, en los siguientes experimentos se restringió la temperatura de tratamiento térmico a 125 °C. En todos los experimentos de absorción de H en Pd se realizó previamente un tratamiento térmico de homogenización a 900 °C durante 1 hora en vacío dinámico ( $4 \times 10^{-2}$  mbar). Las hidrogenaciones fueron realizadas después de las 48 horas siguientes a este proceso.

En esta sección se presentan los experimentos de absorción para distintas presiones iniciales a tratamientos térmicos de 125 °C durante 1 hora. En la Figura 5.1 se muestran curvas de absorción para presiones iniciales desde 160 mbar hasta 700 mbar. Se observa que para presiones iniciales de 300 mbar y superiores, se produce una variación significativa entre las presiones iniciales y finales.

En la Figura 5.2 se muestran las concentraciones de H obtenidas en distintos experimentos en función de la presión inicial ( $P_i$ ). Puede observarse una variación monótona de la concentración ( $x$ ) hasta que alcanza un valor límite de  $x = 0,60$ . Este resultado está de acuerdo con las observaciones reportadas en la literatura para este sistema en este rango de presiones (Cap.2).

Este aumento de la cinética de absorción con la presión inicial puede ser interpretado considerando las colisiones de las moléculas de hidrógeno con la superficie del material. A mayor presión mayor es el número de choques por unidad de tiempo de las moléculas de  $H_2$  con

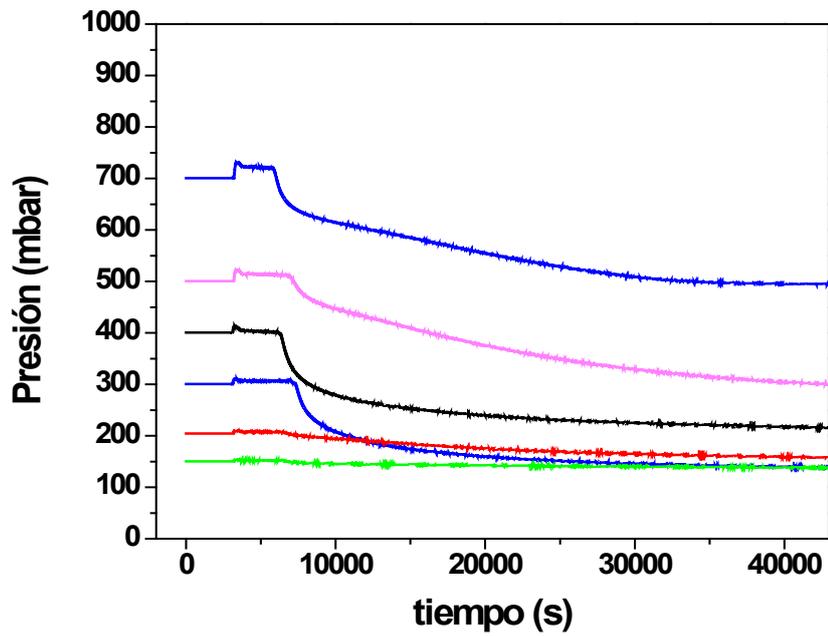


Figura 5.1.- Curvas de absorción de H en Pd a distintas presiones iniciales de gas tratadas térmicamente durante 1 hora a 125°C.

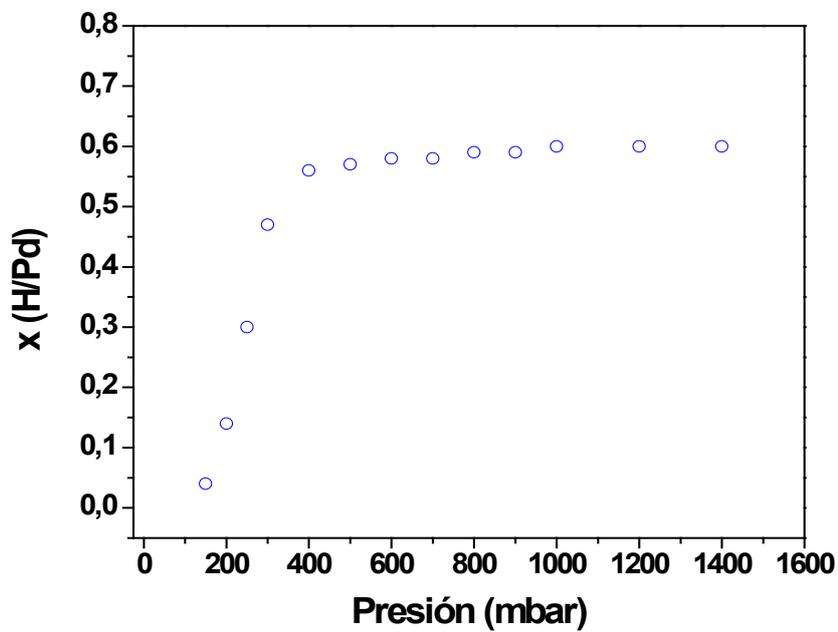


Figura 5.2.- Concentración de H/Pd en función de la presión inicial de H<sub>2</sub>.

el metal. Por otro lado, el impacto modifica la superficie eliminando posible contaminación superficial o generando conductos o canales en la sub-superficie de fácil acceso del gas al bulk. Al alcanzar la temperatura crítica (aprox. 100 °C), los átomos de hidrógeno comienzan a ingresar por estos conductos hacia los sitios sub-superficiales y bulk, activándose el proceso de difusión.

## 5.2. Transformaciones estructurales en la absorción de hidrógeno

En esta sección del trabajo se presentarán los resultados de las técnicas DRX, PAC y PALS obtenidas para láminas de Pd consistentes en 5 mm de ancho, 6 mm largo y 0,3 mm de espesor.

### 5.2.1. Medidas DRX

En la Figura 5.3 se muestran los resultados DRX de las láminas de Pd gradualmente hidrogenadas desde presiones iniciales de 160 a 800 mbar obteniendo concentraciones entre  $x=0,05$  y  $x=0,60$ ; respectivamente. El primer difractograma mostrado ( $x=0$ ) pertenece a la muestra de Pd sin hidrogenar con parámetro de red  $a= 3,893(2)$  Å. Para concentraciones  $x=0,05$  y  $x=0,10$  se observa una disminución en la intensidad del pico (200) mientras que a partir de  $x=0,10$  la reflexión correspondiente al plano 111 aumenta su intensidad. Para  $x=0,55$  se observa la coexistencia de las fases  $\alpha$  y  $\beta$ , con parámetros de red  $a= 3,891(2)$  Å y  $a= 4,022(2)$  Å, respectivamente. Finalmente, en el último difractograma ( $x=0,60$ ) aparecen sólo los picos de difracción correspondientes a la fase  $\beta$  (indicadas con líneas de color azul) con parámetro de red  $a= 4,023(2)$  Å. En la Figura 5.4 se muestran los parámetros de red obtenidos de los difractogramas en función de "x".

La Figura 5.5 muestra el difractograma de rayos X calculado correspondiente a una muestra perfectamente policristalina [1].

En consecuencia, durante el proceso de incorporación gradual de hidrógeno en muestras de Pd, observamos una pérdida de orientación preferencial de los planos cristalinos a favor de una policristalinidad de la muestra. Esto indica cambios en la textura de la superficie de las láminas de Pd.

Similares resultados en cuanto a la pérdida de textura fue reportada por Cabrera et al [2, 3] tanto para láminas de Pd puro como en aleaciones de Pd-Ag. Estos autores en procesos de absorción y desorción de H observaron una policristalinización superficial del Pd y la reconstrucción de la textura original después de tratamientos térmicos en vacío a 900K.

Por otra parte, resultados recientes de Kawasaki et al [4], muestran imágenes SEM – EBSD (Microscopio Electrónico de Barrido equipado con un detector EBSD (Difracción de electrones retrodispersados)) de láminas de Pd, antes y después de hidrogenar, que permiten observar el cambio en la orientación de los planos cristalinos superficiales que acompaña al proceso de hidrogenación.

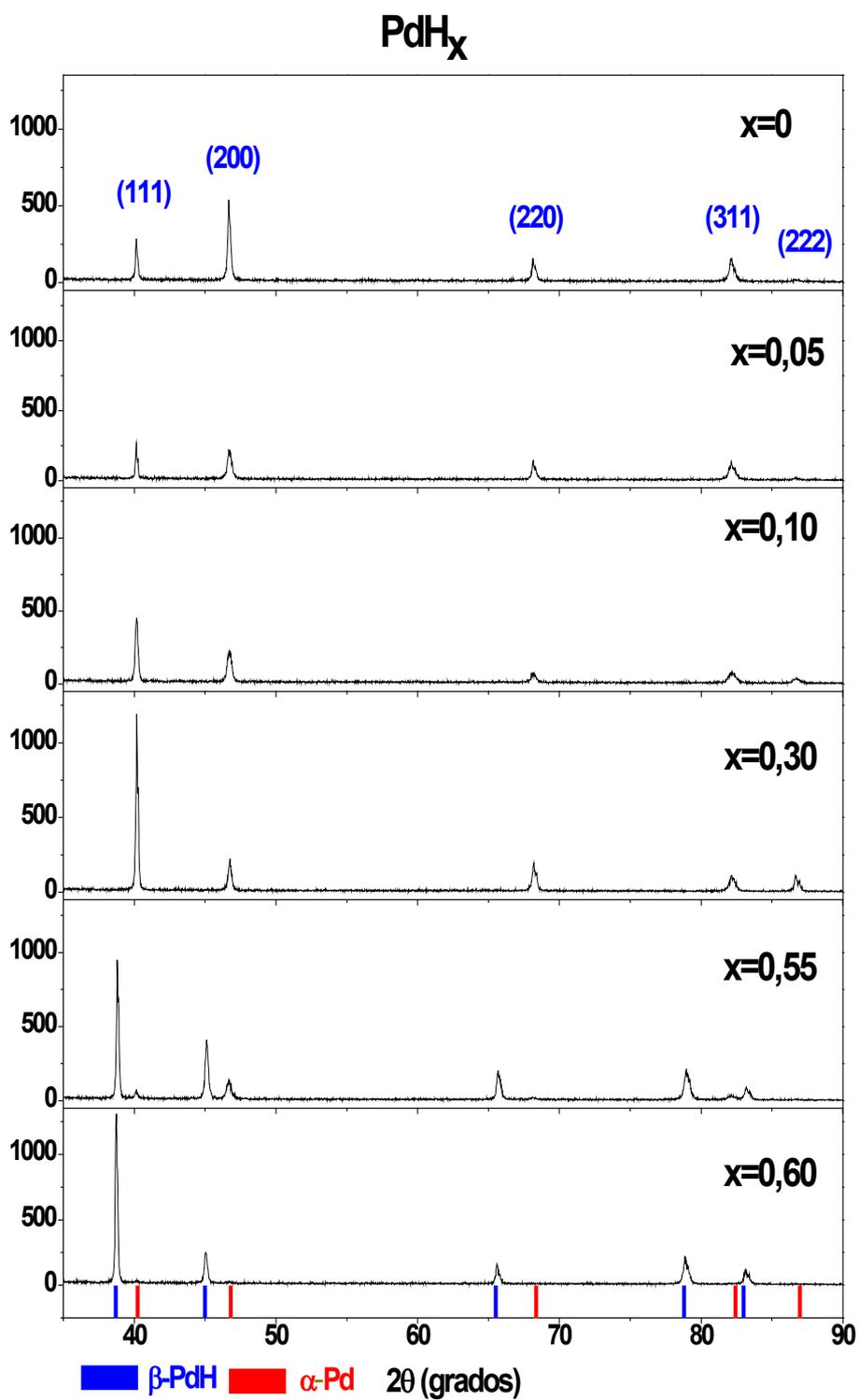


Figura 5.3.- Difractogramas de rayos X correspondientes a muestras de Pd a distintas concentraciones de hidrógeno (x).

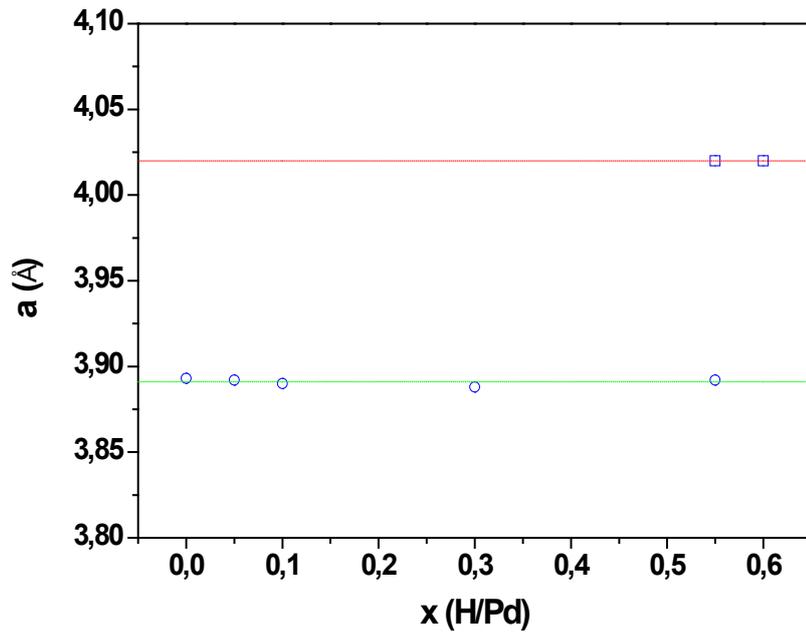


Figura 5.4.- Parámetros de red obtenidos de los difractogramas de rayos X en función de la concentración de H ( $x$ ). Las líneas de color rojo representa el valor  $a=4,02 \text{ \AA}$  (Ficha PDF2 18-0951) [5] de la fase  $\beta$  y las líneas de color verde representa el valor  $a=3,89 \text{ \AA}$  (Ficha PDF2 46-1043) [5] de la fase  $\alpha$ .

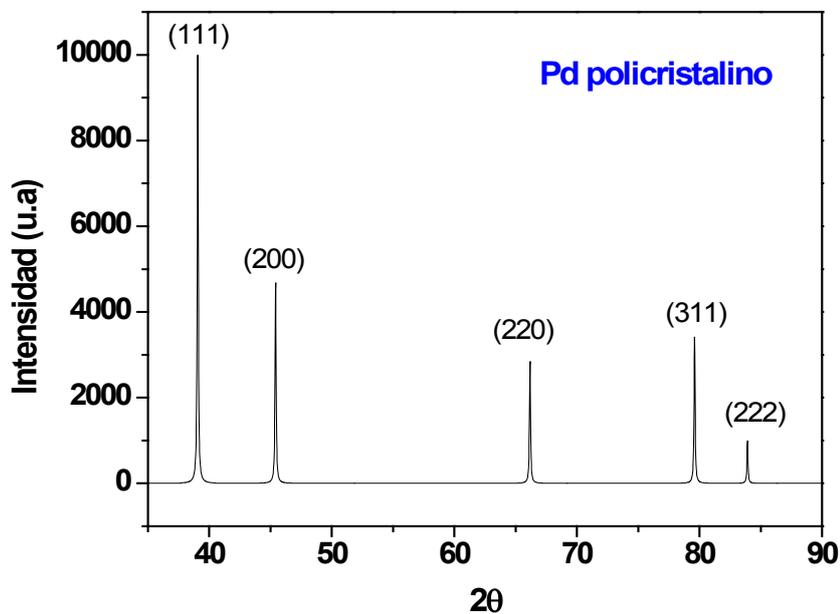


Figura 5.5.- Difractograma simulado de rayos X correspondiente a una muestra de Pd perfectamente policristalina.

## 5.2.2. Medidas PAC

En esta sección se presentarán las medidas PAC realizadas a muestras de paladio (Pd) dopadas con indio radiactivo ( $^{111}\text{In}$ ), posteriormente hidrogenada a distintas presiones iniciales (250, 330, 600 y 840 mbar). Los resultados de los espectros PAC indican que los átomos de H producen defectos alrededor del átomo sonda variando en cada absorción la distribución de gradiente de campo eléctrico (GCE).

### Preparación de muestra

En nuestro estudio la preparación de la muestra consiste en lograr que la sonda PAC reemplace sustitucionalmente a los átomos de paladio ubicados en la red cúbica tipo fcc. Existen diferentes métodos para la implantación de la sonda PAC en un monocristal, como por ejemplo implantación iónica, irradiación con neutrones y difusión térmica. En nuestro caso, hemos utilizado el método de difusión térmica, método que presenta la ventaja de no producir daños en la red cristalina. El proceso comienza diluyendo en una solución (HCl) el cloruro de indio ( $^{111}\text{InCl}_3$ ), de procedencia comercial. Luego se gotea con la solución sobre la muestra de Pd a medir. Después, la lámina de Pd es secada utilizando una lámpara infrarroja y colocada en un tubo de cuarzo en vacío. Finalmente se realiza el proceso de difusión del indio radiactivo a  $900^\circ\text{C}$  durante 8 horas.

### Resultados

En la Figura 5.6 se muestran los espectros PAC y su transformada de Fourier. Los puntos corresponden a los datos experimentales y las líneas llenas al ajuste realizado por el programa TDPAC (desarrollado en el laboratorio). El primer espectro PAC corresponde al Pd sin hidrogenar, medido después del proceso de difusión observándose la no existencia de frecuencias cuadrupolares. Un entorno cúbico, tal como lo es el sitio del Pd en la red fcc, daría una frecuencia cuadrupolar nula, por lo tanto el resultado obtenido da indicación de que la sonda

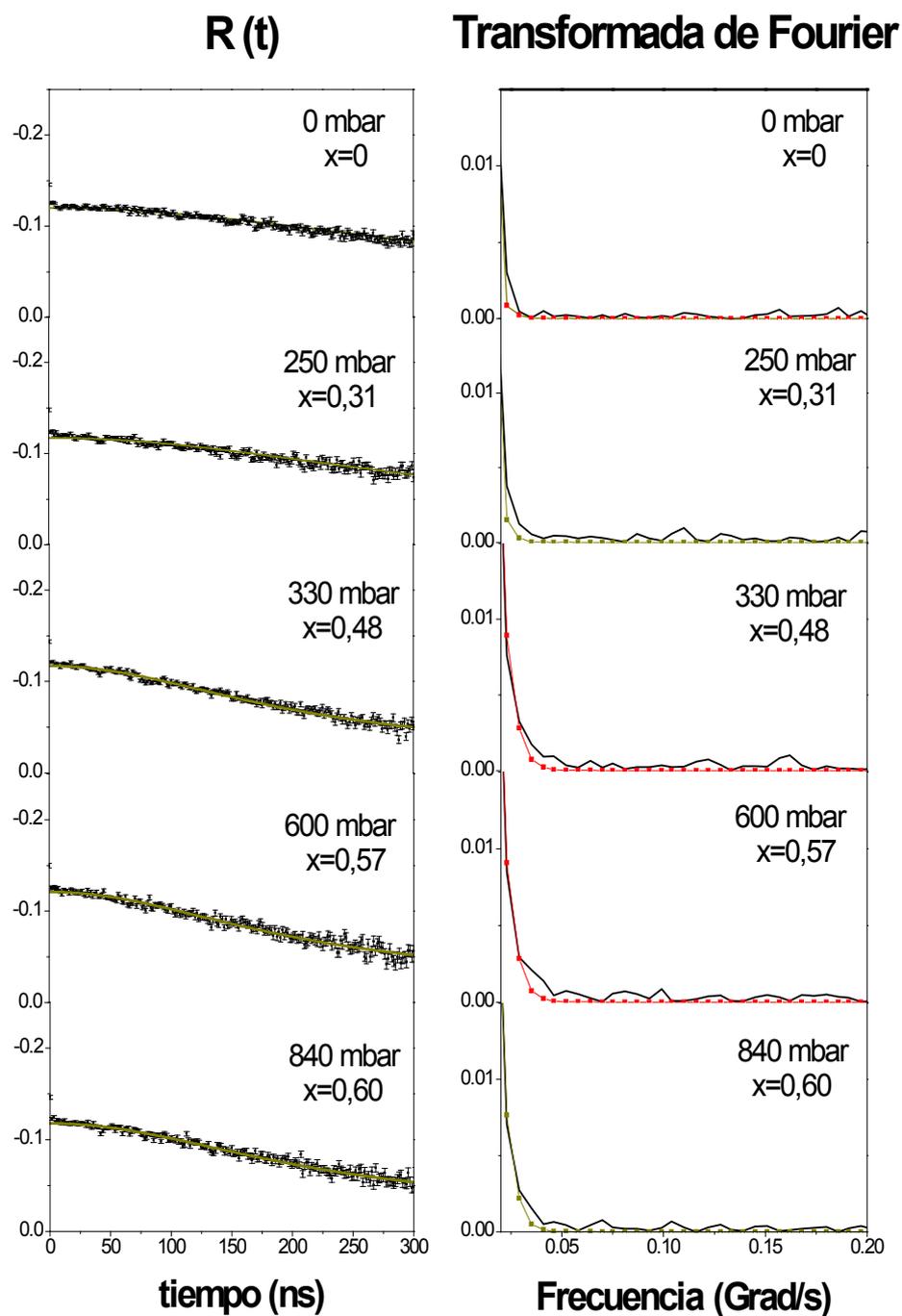


Figura 5.6.- Espectros PAC (izquierda) para el  $^{111}\text{In}$  en  $\text{PdH}_x$  a 0 mbar, 250 mbar, 330 mbar, 600 mbar y 840 mbar y sus transformadas de Fourier (derecha). Las líneas sólidas en los espectros PAC son los resultados de ajustes por cuadrados mínimos a los puntos experimentales. Las líneas con puntos en la transformada de Fourier resultan de los ajustes y las líneas llenas son las transformadas de los espectros.

PAC, es decir, el indio se ubicó en sitios regulares de la red del Pd. Los siguientes espectros PAC corresponden a la aplicación de presiones iniciales de 250, 330, 600 y 840 mbar, generando concentraciones de H en el material de  $x=0,31$ ; 0,48; 0,57 y 0,60; respectivamente. Los espectros PAC del compuesto  $\text{PdH}_x$  se ajustaron con una sola interacción distribuida, manteniendo el valor de la frecuencia cuadrupolar  $\omega_Q$  y la anisotropía  $\eta$  nulas. Se observa que la distribución de la frecuencia cuadrupolar, se incrementa según aumenta la concentración de H en el material. En la figura 5.7 se observa el incremento de la distribución de frecuencias como consecuencia de la distorsión de la red cristalina en cada hidrogenación.

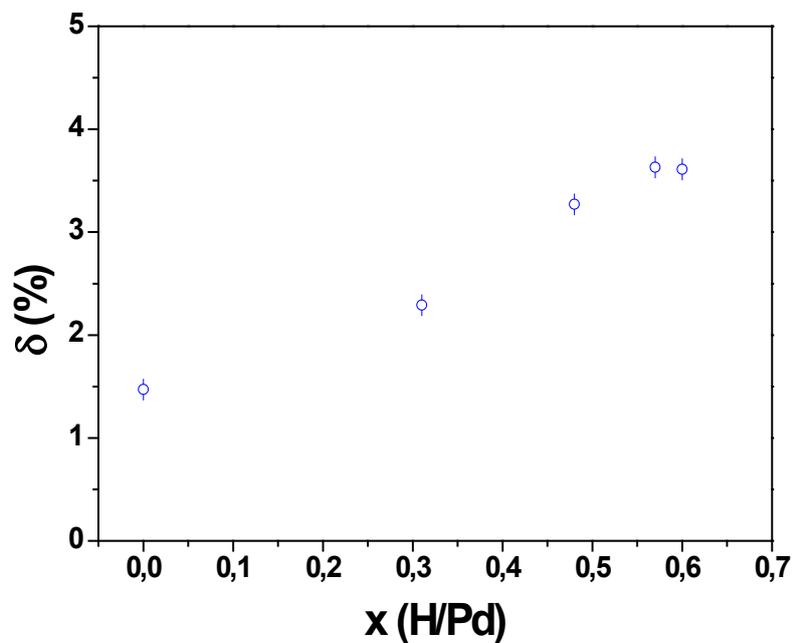


Figura 5.7.- Variación de la distribución de GCE en función de la concentración de H en la lámina de Pd.

### 5.2.3. Medidas PALS

Para los estudios por PALS se utilizaron las muestras Pd601 y Pd602, sometidas a tratamientos de hidrogenación a distintas presiones iniciales (400 mbar, 600 mbar, 800 mbar, 1000 mbar y 1200 mbar) a 125 °C durante 1 h. Los espectros de vidas medias fueron ajustados con tres vidas medias, siendo  $\tau_1$  identificada como la vida media de bulk (ver punto 4.3.1).

La variación de la vida media ( $\tau_1$ ) de los positrones con la presión inicial de gas utilizada es observada en la Figura 5.8., mostrando un efecto de saturación a concentraciones mayores a 0,55. En la figura 5.9 se muestra la variación de la vida media de los positrones con la concentración de H. Es sabido que la vida media del positrón al interior del Pd es mayor cuando está cargado de H que en una muestra de Pd puro [6,7]. Este resultado puede ser interpretado como un incremento de la densidad de defectos del Pd por carga de H.

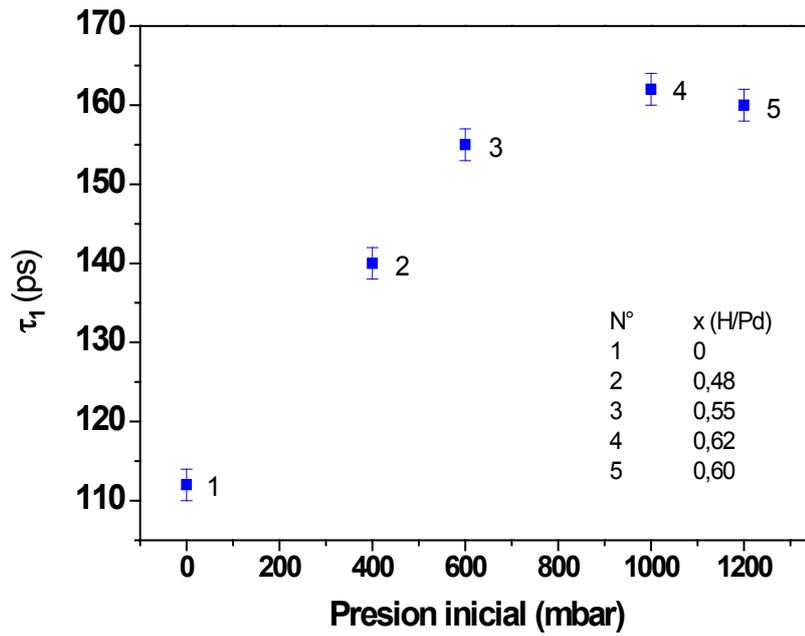


Figura 5.8.- Vida media de los positrones en paladio a distintas presiones iniciales del gas de hidrógeno.

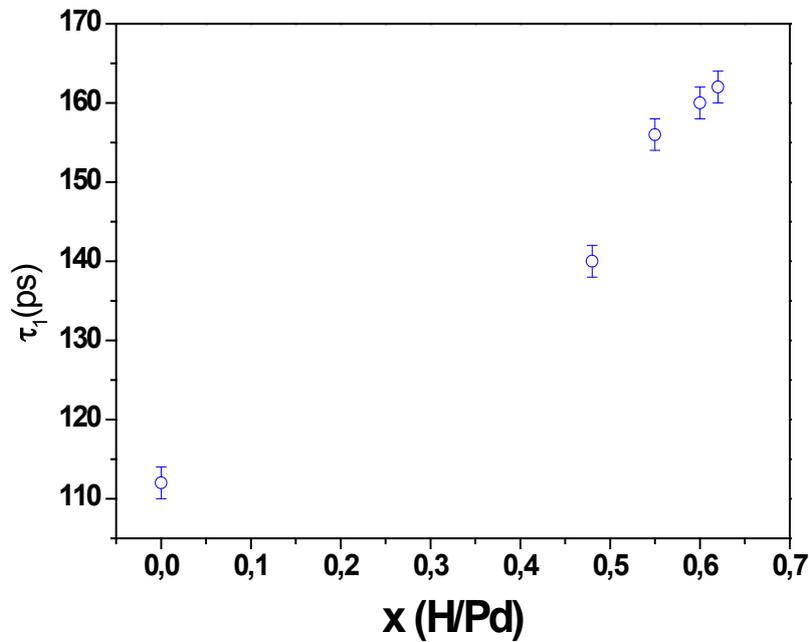


Figura 5.9.- Vida media de los positrones en Pd a distintas concentraciones de H.

Con los resultados expuestos, podemos confirmar que las técnicas de DRX, PAC y PALS son sensibles al ingreso del hidrógeno en las láminas de Pd.

Por DRX se observó un incremento de la policristalinidad de la fase  $\alpha$  de Pd (Figura 5.3) a medida que se incrementa la absorción del H ( $x=0.3$ ), apareciendo a concentraciones mayores la coexistencia de las fase  $\alpha$  y  $\beta$ , completándose la formación de la fase  $\beta$  para  $x=0,60$ .

Por otro lado, en la Figura 5.7 se observa el incremento de la distribución de la frecuencia cuadrupolar con la incorporación de H en la red cristalina. La presencia de los protones ( $H^+$ ) produce la distorsión de red e introduce asimetrías en la distribución de carga entorno a la sonda PAC. Con la técnica PALS (Figuras 5.8 y 5.9) se observa el incremento de la vida media del positrón ( $\tau_1$ ) al incorporar H en el Pd. Los  $H^+$  se ubican en sitios intersticiales octaédricos de la red de manera tal que los sitios intersticiales vacantes constituyen un defecto de baja densidad electrónica del material ( $V_i$ ).

Por otra parte, los resultados de DRX en la lámina expuesta al funcionamiento del motor (Figura 4.13, cap. 4) donde se había observado también una modificación en las intensidades relativas de los picos de difracción, podrían constituir un indicio de la interacción del H con el Pd durante el funcionamiento del motor. Dado que no se observó variación en el tiempo de vida media del positrón antes y después de la exposición de esta misma lámina a la combustión en el seno del motor (Tabla 4.2), se concluye que la interacción metal-hidrógeno mencionada solo afectó superficialmente al metal y que el H no fue retenido en el bulk.

## 5.2.4. Análisis morfológicos

Con el interés de conocer desde el punto de vista morfológico lo que sucedía en dos láminas de Pd denominadas Pd1 (sin hidrogenar) y Pd2 (hidrogenada). En la Figura 5.10 se observa la microfotografía tomada por SEM, correspondiente a la muestra Pd1 donde pueden distinguirse los límites del grano. Por otro lado, en la muestra Pd2 (Figura 5.11) con  $x=0,55$  se observan puntos negros (orificios), implantados sobre la superficie y líneas de color blanco, que representan las tensiones sufridas por el material. Asimismo se observan bandas de deslizamiento son deformaciones plásticas de cristales metálicos por el mecanismo de deslizamiento de planos [8].

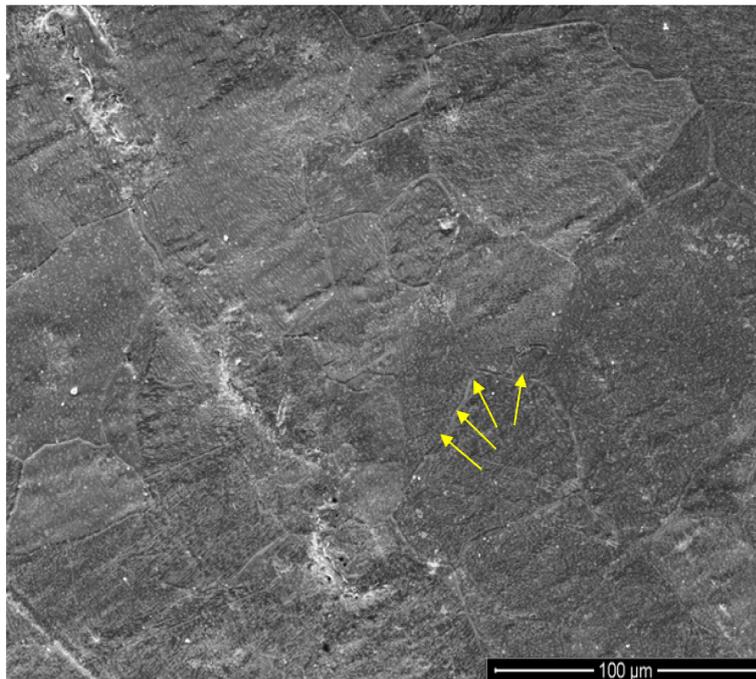


Figura 5.10.- Microfotografía SEM, con un aumento de 1200x, correspondiente a la muestra Pd1 (sin hidrogenar). Se indican con flechas amarillas los límites de grano.

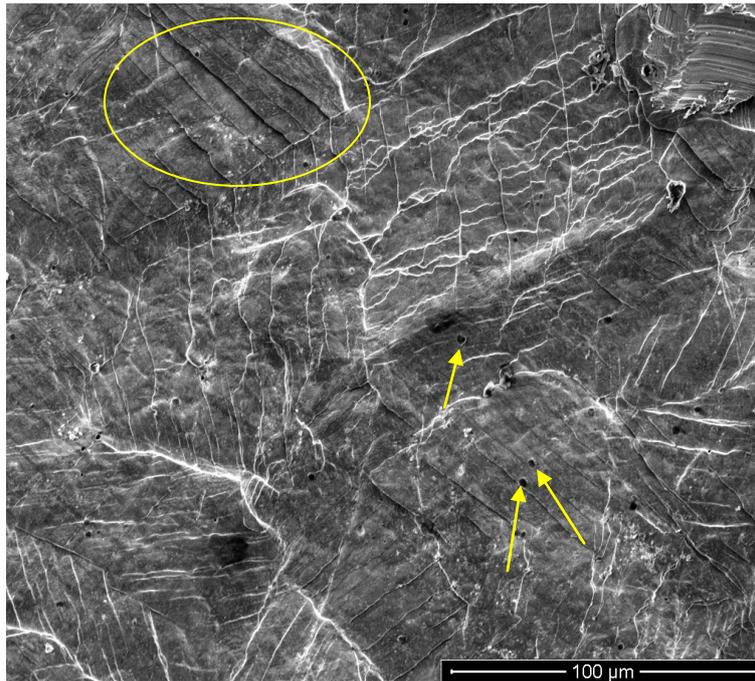


Figura 5.11.- Microfotografía SEM con un aumento de 1200x correspondiente a la muestra de Pd2 (hidrogenada). Presencia de orificios indicadas con flechas de color amarillo. También se observan bandas de deslizamiento (indicadas con círculos).

### **Metalografía en las muestras de Pd y Pd-H**

Los estudios por metalografía fueron realizados a dos muestras de paladio, Pd4 (sin hidrogenar) y Pd5 (hidrogenada). En la figura 5.12, que corresponde a la muestra Pd4, se observan los bordes de grano y algunas imperfecciones en la superficie. La muestra Pd5 (Figura 5.13) con  $x=0,54$  presenta bordes de grano ensanchados a la vez que otras imperfecciones aparecen más pronunciadas.

Tanto en las imágenes de metalografía así como en las microfotografías SEM de las láminas de Pd, se observó que después de la absorción de H se incrementó el ancho de los bordes de grano, se generaron orificios y microcavidades como consecuencia de la presión exterior. Estas observaciones son consistentes con la descripción previa respecto de una transformación gradual de la superficie y la sub-superficie de láminas metálicas con la hidrogenación.

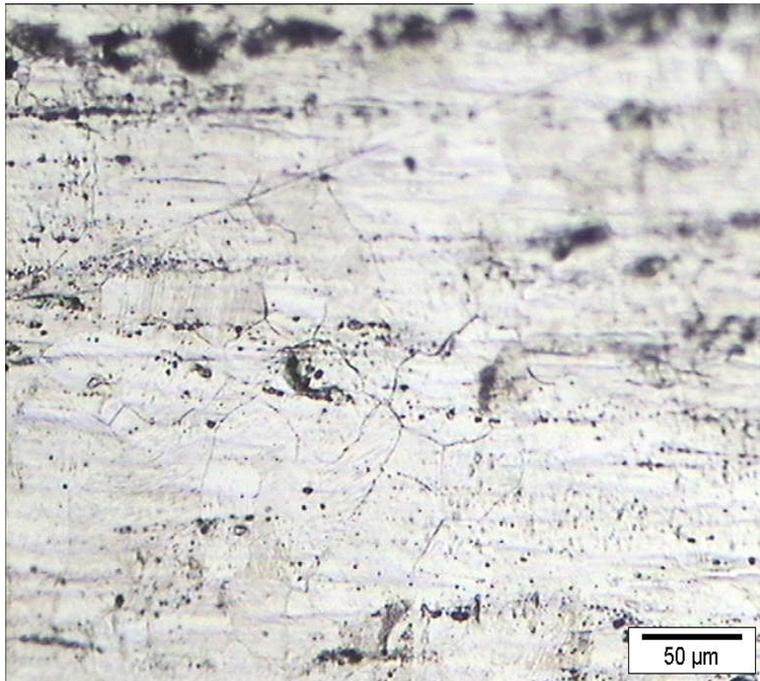


Figura 5.12.- Microfotografía correspondiente a la muestra Pd4 (muestra sin hidrógeno) tomada con el microscopio óptico.

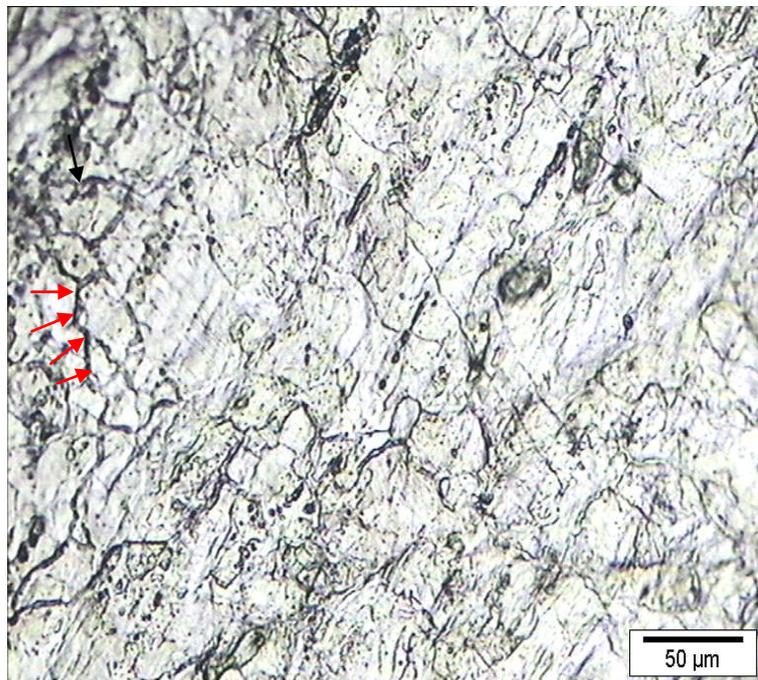


Figura 5.13.- Microfotografía correspondiente a la muestra Pd5 (muestra hidrogenada) tomada con el microscopio óptico. Límites de bordes de grano más pronunciados (indicadas con flechas de color rojo.)

## **Estudio de microdureza de muestras de Pd puro e hidrogenado**

Una evidencia adicional del efecto de la hidrogenación en las láminas de paladio estudiadas fue el incremento de la microdureza que está relacionada con la fragilización del metal. En estos estudios, se utilizaron las mismas láminas mostradas en el análisis por metalografía (Pd4 y Pd5) utilizando una carga de 200 gramos. Los valores de microdureza fueron de 46 Vickers para el paladio sin hidrogenar y 120 Vickers para el paladio hidrogenado.

### **5.3. Estudios de la cinética de absorción de H**

A efectos de profundizar los estudios de hidrogenación de láminas de paladio se procedió a analizar la cinética de absorción y la influencia de diferentes parámetros sobre la misma. Así, en la Figura 5.14 se muestran hidrogenaciones sobre una lámina de Pd, a distintos tiempos de exposición ( $t_e$ ) desde 1 h hasta 6 h. En todos los experimentos, el sistema fue cargado a temperatura ambiente con una  $P_i$  de 600 mbar. Posteriormente se elevó la temperatura de la muestra, alcanzando la temperatura de trabajo típica (125 °C). Al apagar el horno descendió la temperatura activándose el proceso de absorción. Se registró la presión durante 24 horas y entonces se evacuó el gas, para dar inicio al tratamiento de deshidrogenación e homogenización (1 hora a 900°C en vacío dinámico,). Las hidrogenaciones fueron realizadas después de las 48 horas siguientes al proceso de deshidrogenación (vacío estático de  $4 \times 10^{-2}$  mbar). El orden en que fueron realizadas las hidrogenaciones fueron de 3, 4, 6, 5:45, 5, 2 y 1 h.

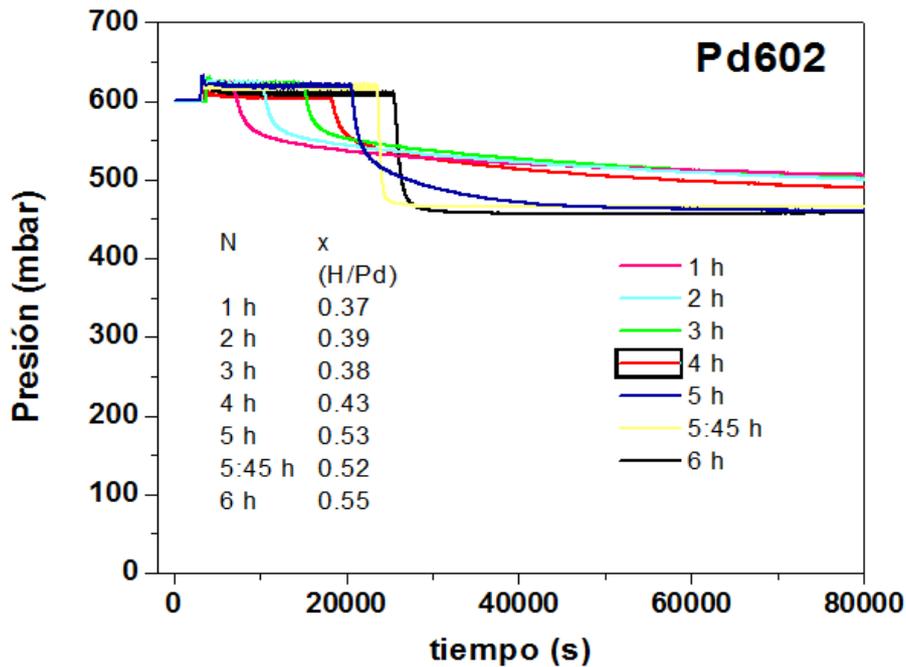


Figura 5.14.- Curvas de absorción de H sobre superficie de Pd a distintos  $t_e$  manteniendo fija la  $P_i$  del gas.

En la figura observamos que se incrementan significativamente tanto la concentración de hidrógeno absorbido como la velocidad de absorción a partir de las 5 horas de exposición a la presión de trabajo. Este comportamiento podría explicarse con la descripción previa asumiendo que la presión del gas cuando el sistema está a una temperatura superior a la crítica, da lugar a una descontaminación superficial y/o a la apertura de canales en la sub-superficie de las láminas.

Un segundo experimento, consistió en realizar procesos de hidrogenación, disminuyendo el tiempo entre la deshidrogenación e hidrogenación del Pd, que fue aproximadamente de 30 minutos obteniendo las curvas mostradas en la Figura 5.15. Las hidrogenaciones fueron realizadas en el siguiente orden 2, 1, 3, 4 y 6 horas. Las curvas resultaron similares a las obtenidas luego de 5:45 y 6 h de la Figura 5.14. Estas observaciones estarían indicando el importante rol que juega la contaminación superficial en la cinética de absorción.

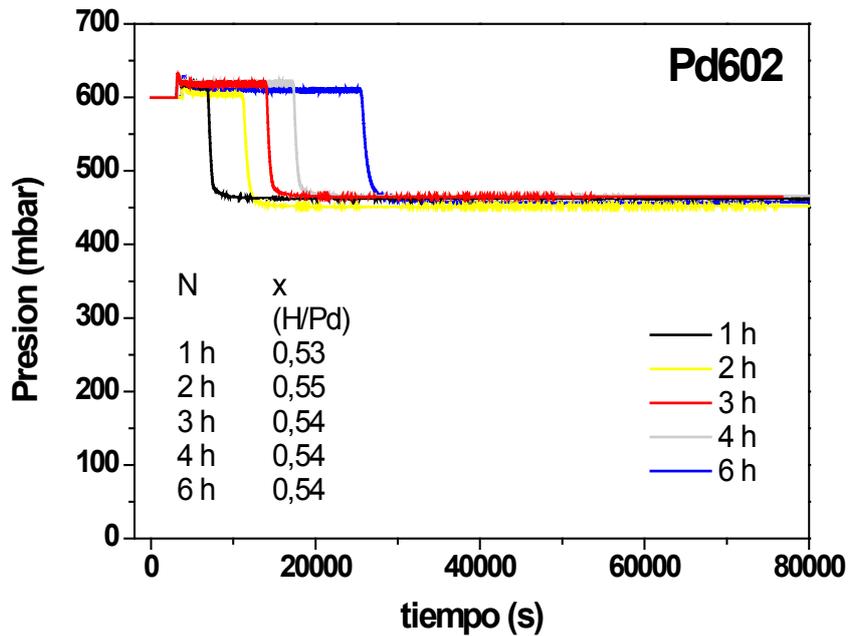


Figura 5.15.- Curvas de absorción de H sobre superficie de Pd a distintos  $t_e$  manteniendo fija la  $P_i$  del gas, en este caso las hidrogenaciones fueron realizadas 5 minutos después de su deshidrogenación.

En algunas hidrogenaciones aparecieron comportamientos atípicos como lo muestra la lámina de paladio denominada "Pd10" que fue sometida a diferentes procesos de absorción. En la primera hidrogenación, exposición al gas durante 5 horas, se obtiene la curva típica de absorción (Figura 5.16). Luego, esta lámina fue cortada por la mitad y posteriormente deshidrogenada. En un segundo tratamiento de hidrogenación una de las mitades fue expuesta al gas de H durante 20 minutos, a una presión de 600 mbar y a la temperatura típica de trabajo (125 °C), obteniéndose una curva de absorción de doble pendiente (Figura 5.17). La concentración de H correspondiente al cambio de velocidad de absorción resulta de  $x=0,25$ .

Con la idea de analizar este último comportamiento cinético, se realizó una tercera hidrogenación sobre la misma muestra, resultando esta vez la curva típica de absorción (Figura 5.18).

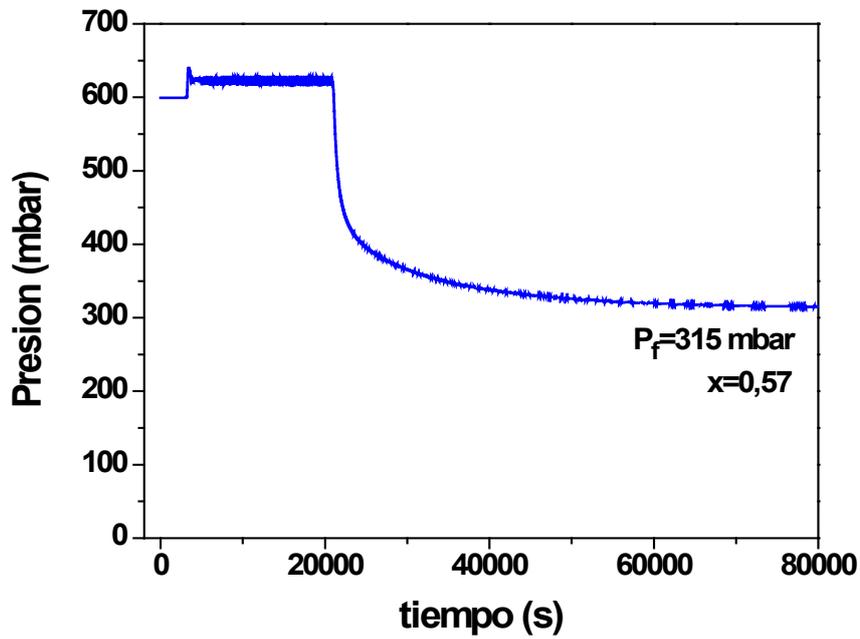


Figura 5.16.- Curva de absorción de H correspondiente al primer tratamiento de hidrogenación. La lámina de Pd fue expuesta a una temperatura de 125 °C durante 5 horas y a una presión inicial del gas de 600 mbar.

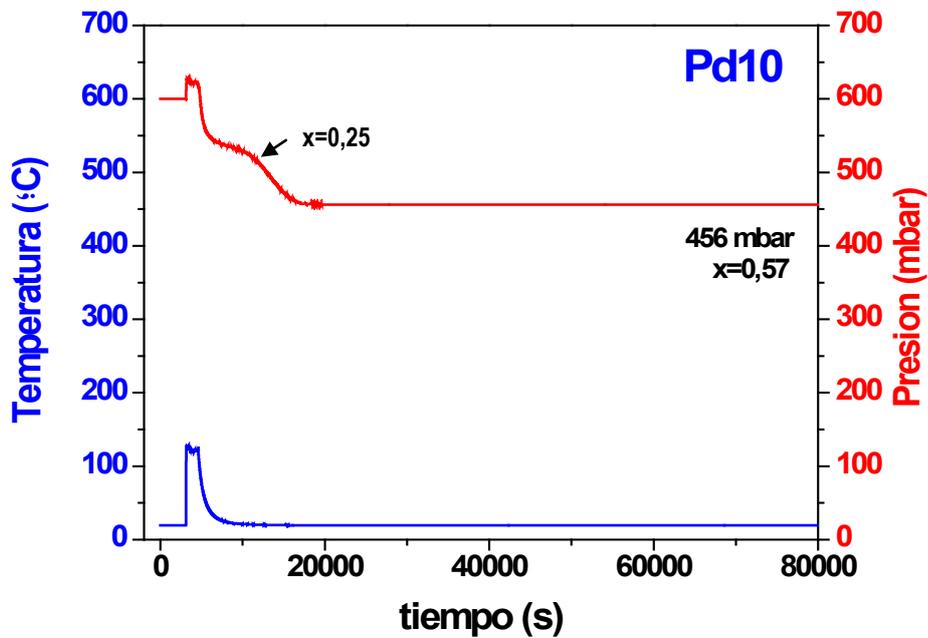


Figura 5.17.- Curva de absorción de H correspondiente al segundo tratamiento de hidrogenación. En esta ocasión la lámina de Pd fue expuesta a la temperatura de 125 °C durante 20 minutos y a una presión inicial del gas de 600 mbar.

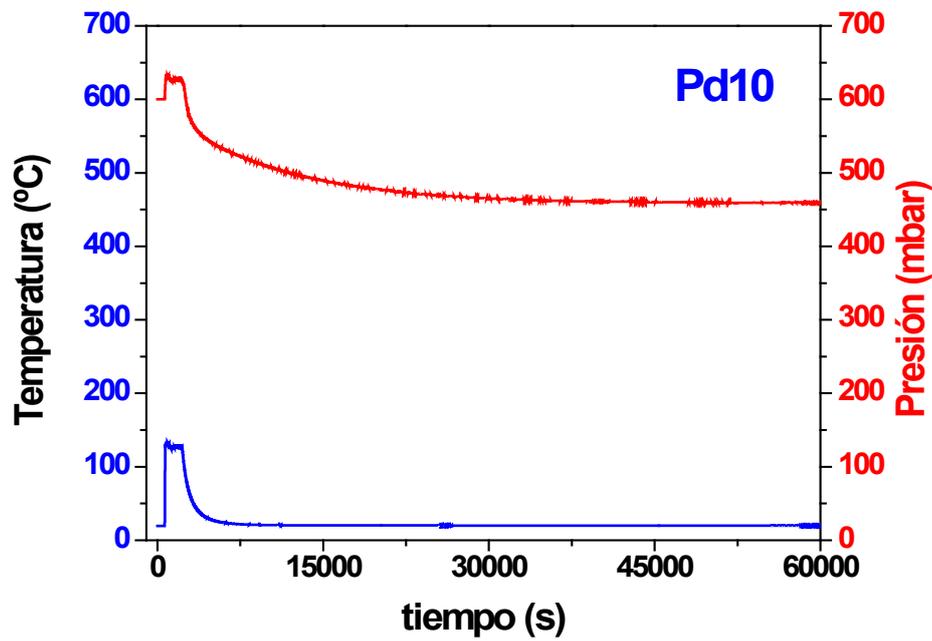


Figura 5.18.- Curva de absorción de H correspondiente al tercer tratamiento de hidrogenación. Las condiciones experimentales fueron las mismas que el anterior experimento.

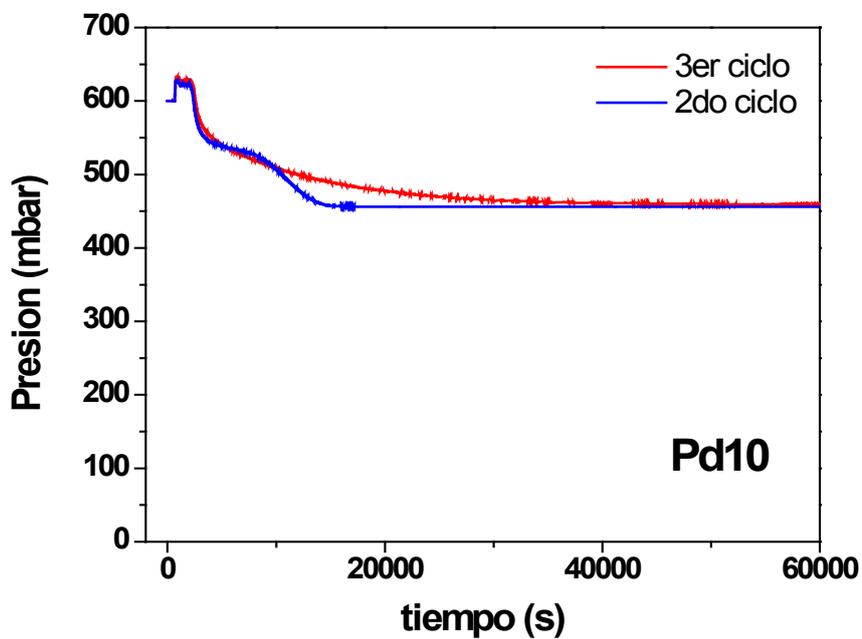


Figura 5.19.- Curvas de absorción de H en Pd, correspondiente a la muestra Pd10, la curva azul se genera en la segunda hidrogenación y la curva roja corresponde a la tercera hidrogenación obtenida bajo las mismas condiciones de medida.

La Figura 5.19 muestra las curvas de absorción de la segunda y tercera hidrogenación. Puede observarse que ambas curvas coinciden durante los primeros 5000 segundos del proceso y en la presión final (456 mbar), absorbiendo en consecuencia, la misma fracción de H.

El origen de este comportamiento de doble pendiente es posiblemente debido a la descomposición espinodal de las fases  $\alpha$  y  $\beta$ , ya que ocurre a una concentración de  $x=0,25$ ; correspondiente al máximo de la curva binodal del diagrama de fases (Cap.2).

## 5.4. Ciclos de absorción-desorción de H en Pd

Con el objetivo de analizar la reproducibilidad de las respuestas a tratamientos de hidrogenación iguales se estudiaron ciclos de absorción-desorción en láminas de paladio. Estos ciclos, de período  $\tau$ , consistieron en tratamientos de hidrogenación consecutivos manteniendo la muestra a una temperatura de aproximadamente 125 °C durante un tiempo  $t_e$ . Al cabo de este tiempo se apaga automáticamente el horno volviéndose a encender un tiempo  $t_a$  después (esto es  $\tau=t_e+t_a$ ).

En la Figura 5.20 se muestran los resultados de un experimento típico de ciclos de absorción-desorción continuos con un periodo  $\tau$  de 6 horas y siendo  $t_e$  y  $t_a$  de 3 horas. Se observa en el primer ciclo la absorción de hidrógeno hasta una concentración  $x(\text{H/Pd})=0,24$  y en el inicio del segundo ciclo se produce la desorción prácticamente total del gas y luego la repetición cíclica del proceso de forma similar.

En un segundo experimento, con un  $t_e$  de 2 h y un  $t_a$  de 3 horas (Figura 5.21), se observó que la absorción en el primer ciclo es más lenta con respecto a los ciclos posteriores. La concentración final de hidrógeno fue de  $x(\text{H/Pd})=0,19$ .

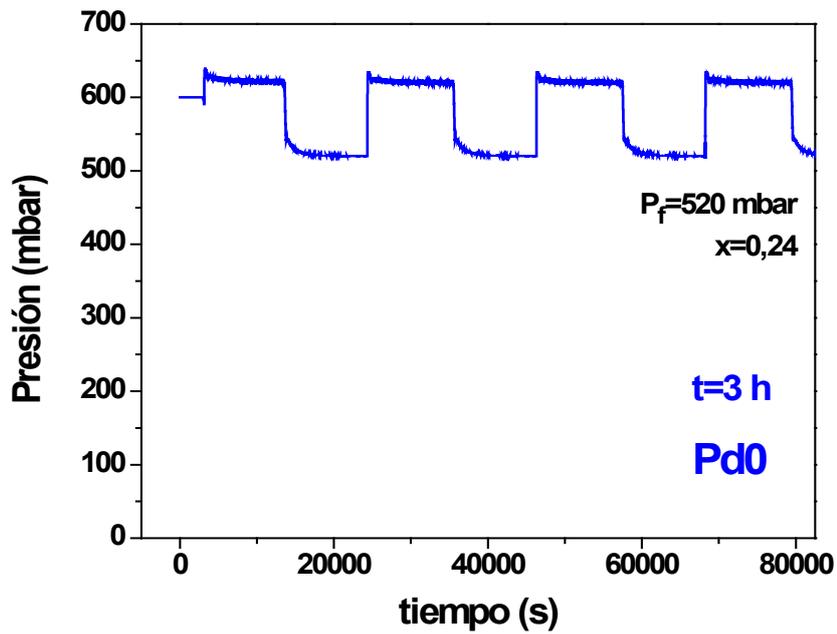


Figura 5.20.- Curva de ciclos de absorción-desorción de H sobre Pd con tratamiento térmico a 125 °C y  $t_e$  de 3 horas cada ciclo.

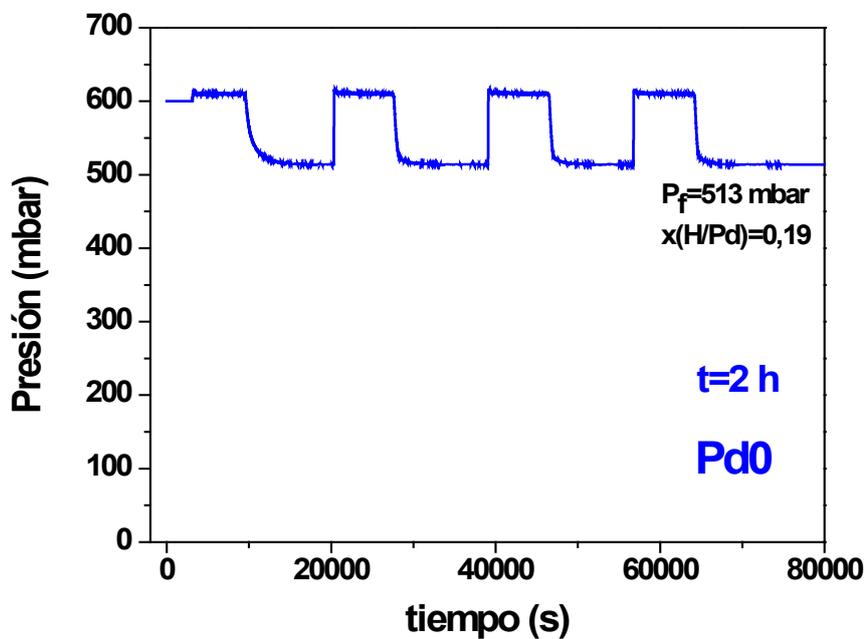


Figura 5.21.- Curva de ciclos de absorción-desorción de H sobre Pd con tratamiento térmico a 125 °C y  $t_e$  de 2 horas cada ciclo.

El tercer experimento, con un  $t_e$  de 30 minutos, se muestra en la Figura 5.22. Observamos que la curva de absorción-desorción continua tiene un comportamiento transitorio en los primeros ciclos, la concentración de hidrógeno se incrementa desde  $x=0,40$  hasta  $x=0,52$ . A partir del tercer ciclo se mantiene constante la concentración ( $x$ ). En la Figura 5.23, se presenta la concentración de hidrógeno absorbido,  $x$ , en función del número de ciclos, observándose que en pocos ciclos se arriba a un comportamiento estacionario. Finalmente se realizan ciclos de absorción-desorción con  $t_e$  de 15 minutos (Figura 5.24), observándose una extensión del número de ciclos afectados por el transitorio y a partir del 11<sup>vo</sup> ciclo, se alcanza un estado estacionario. La muestra de Pd utilizada en los ciclos de absorción-desorción fue identificada como "Pd0". En la Figura 5.25 se observa la curva de concentración de hidrógeno en Pd en función del número de ciclos, se obtiene una curva de crecimiento monótono alcanzándose una concentración de  $x=0,47$ .

En todos los experimentos descritos en esta sección observamos que conforme se disminuye el  $t_e$  de cada tratamiento térmico, los ciclos afectados por el transitorio de absorción se incrementan. Esto es consistente con el incremento de la superficie activa con el tiempo de exposición de la lámina a la presión del gas.

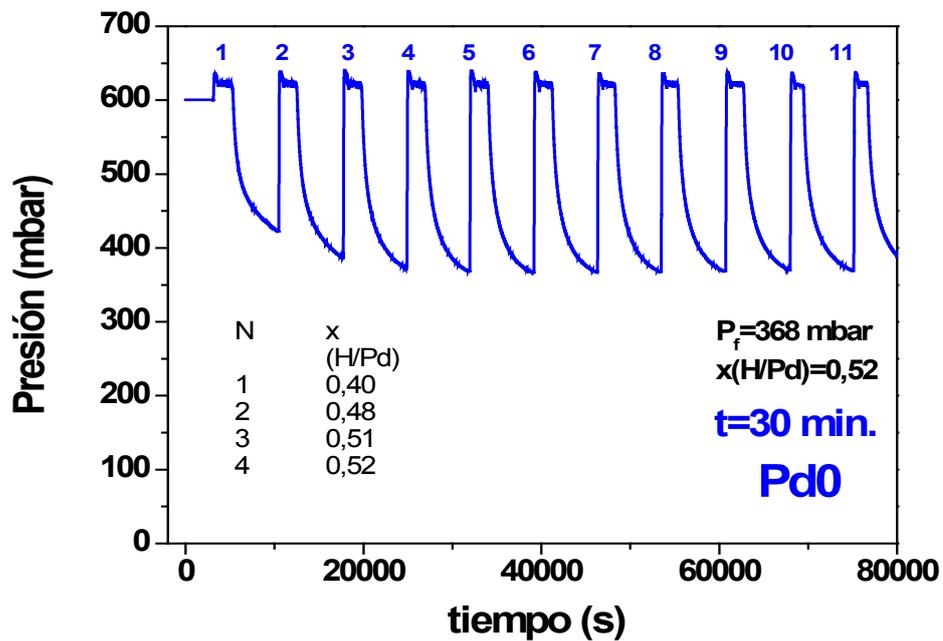


Figura 5.22.- Curva de ciclos de absorción-desorción de H sobre Pd con tratamiento térmico a 125 °C y 30 minutos de duración por cada ciclo.

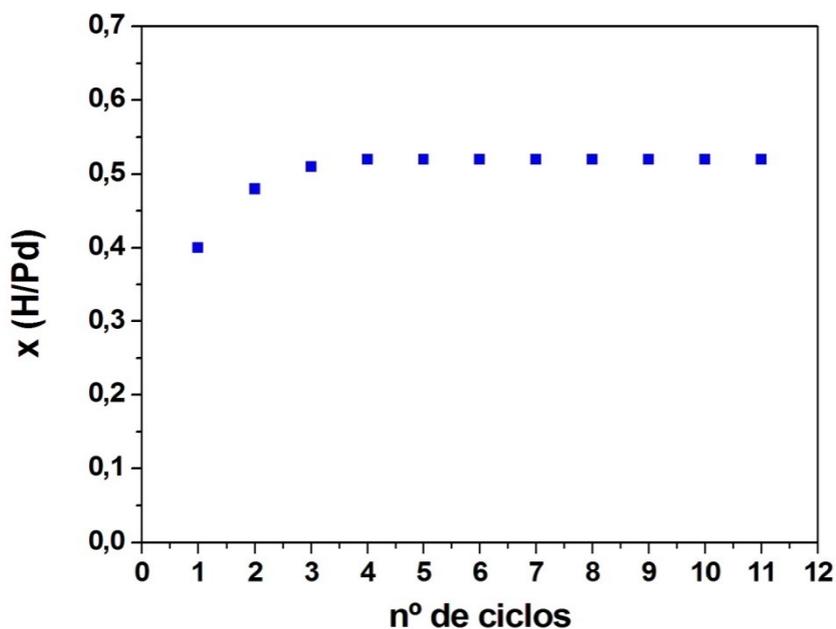


Figura 5.23.- Número de átomos de H absorbidos por átomo de Pd en función del número de ciclos correspondiente a la muestra Pd0. El  $t_e$  en cada tratamiento térmico fue de 30 minutos.

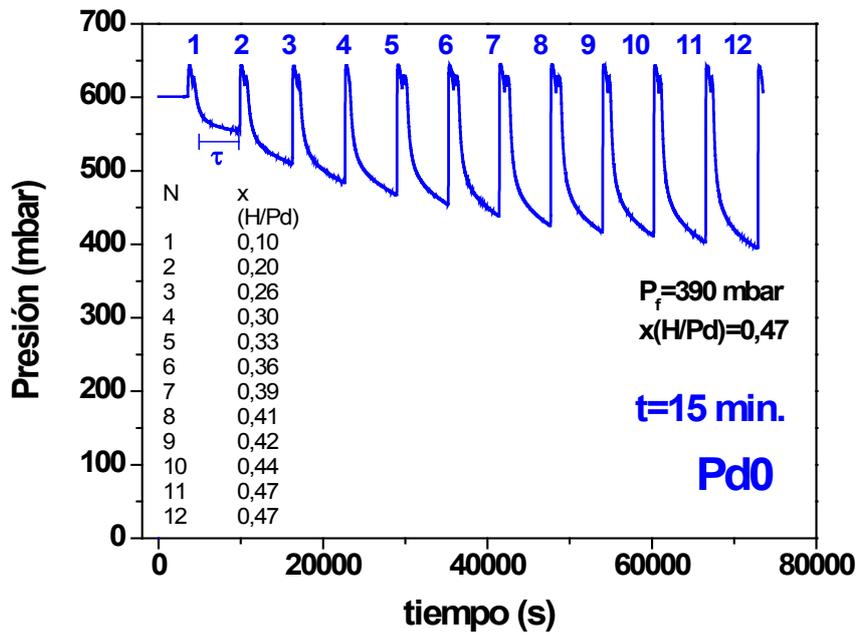


Figura 5.24.- Curva de ciclos de absorción-desorción de H sobre Pd con tratamiento térmico a 125 °C y  $t_e$  de 15 minutos por cada ciclo.

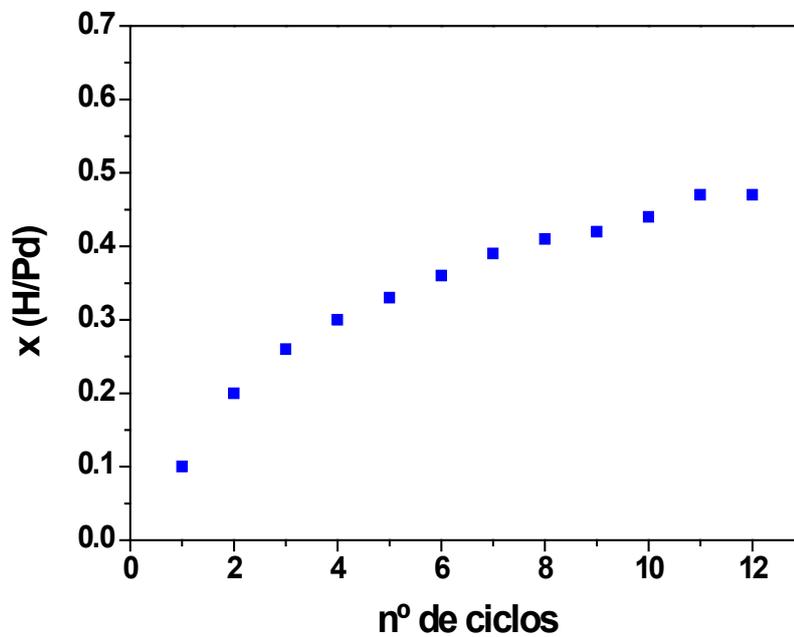


Figura 5.25.- Número de átomos de H absorbidos por átomo de Pd en función del número de ciclos correspondiente a la muestra Pd0. El  $t_e$  en cada tratamiento térmico fue de 15 minutos.

## Ciclos de absorción-desorción a distintas presiones iniciales

En esta sección se abordan los experimentos de absorción-desorción, sobre una muestra de Pd identificada como "Pd8", a distintas presiones iniciales de gas de hidrógeno (300, 600 y 1000 mbar). Como siempre, cada experimento fue precedido por un tratamiento térmico a 900 °C en vacío dinámico durante 1 hora. Los experimentos fueron realizados a la temperatura de trabajo habitual y el  $t_e$  fue de 15 minutos en cada ciclo. Las curvas de absorción y desorción de la muestra "Pd8" son presentadas en la Figura 5.26. La curva 1, corresponde a una  $P_i$  de 600 mbar, observándose un comportamiento similar a los ciclos mostrados en la Figura 5.24, saturando la curva en el 12<sup>vo</sup> ciclo. La curva 2, corresponde a una  $P_i$  de 300 mbar, obteniéndose un comportamiento similar al de la curva 1, pero esta vez la cantidad de hidrógeno absorbido en cada ciclo fue menor, saturando a una  $P_i$  de 185 mbar, resultando una concentración de hidrógeno absorbido en el material de  $x=0,36$ . En el siguiente experimento (curva 3) se estableció la  $P_i$  del gas de hidrógeno de 1000 mbar, manteniendo el resto de condiciones inalterables. Observamos en la curva 3 (Figura 5.26), que desde el primer ciclo satura la absorción de hidrógeno, manteniéndose el mismo comportamiento durante todo el proceso cinético. Se procedió a realizar una cuarta serie (Figura 5.27), regulando nuevamente la  $P_i$  a 600 mbar, resultando una respuesta similar a la obtenida para una presión de 1000 mbar (Figura 5.24).

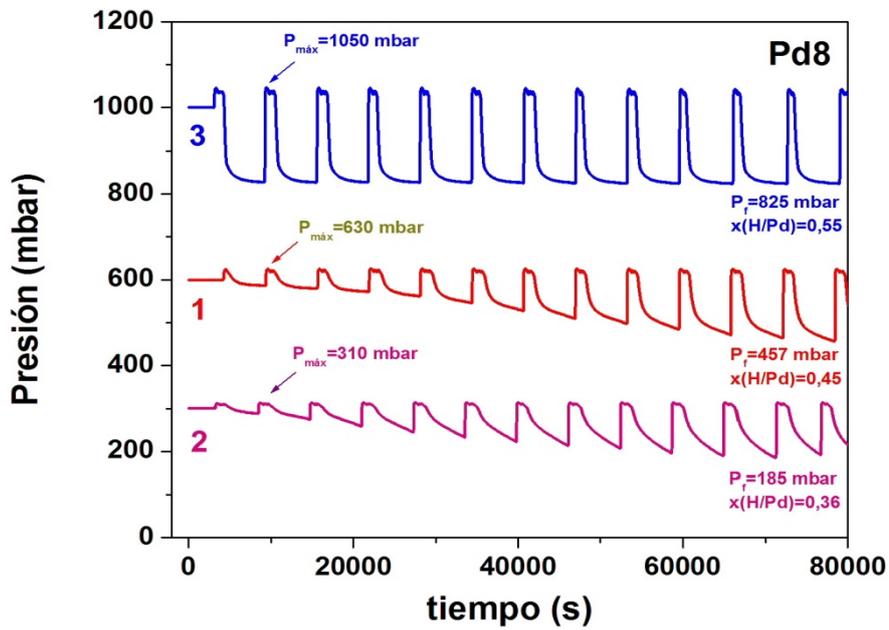


Figura 5.26.- Curvas de ciclos de absorción-desorción de H sobre superficie de Pd para diferentes presiones iniciales: 1) 600 mbar; 2) 300 mbar y 3) 1000 mbar. La muestra fue identificada como Pd8.

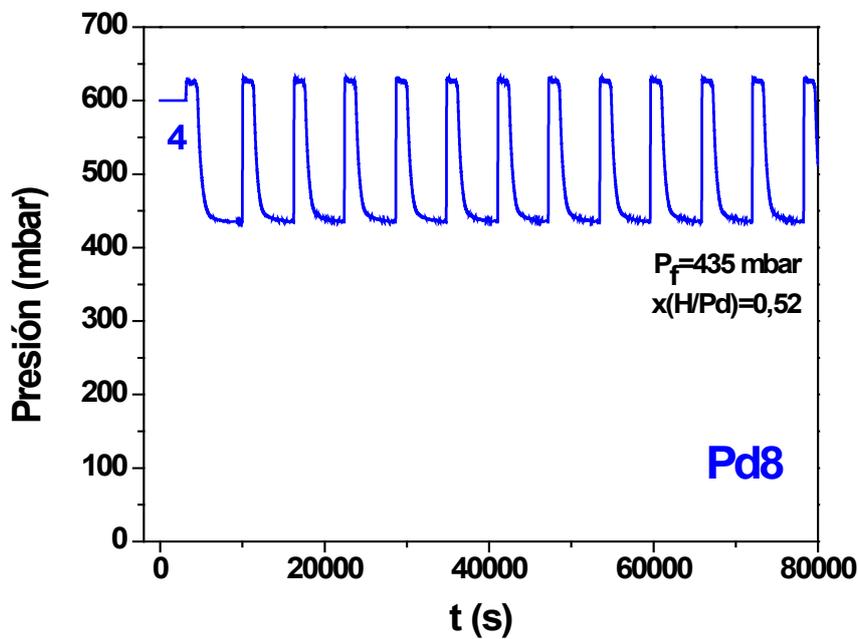


Figura 5.27.- Se muestra una curva de ciclos de absorción-desorción de H sobre Pd con tratamientos térmicos a 125 °C durante 15 minutos por cada ciclo, la  $P_i$  fue de 600 mbar; la presión final se mantiene inalterable desde el primer ciclo.

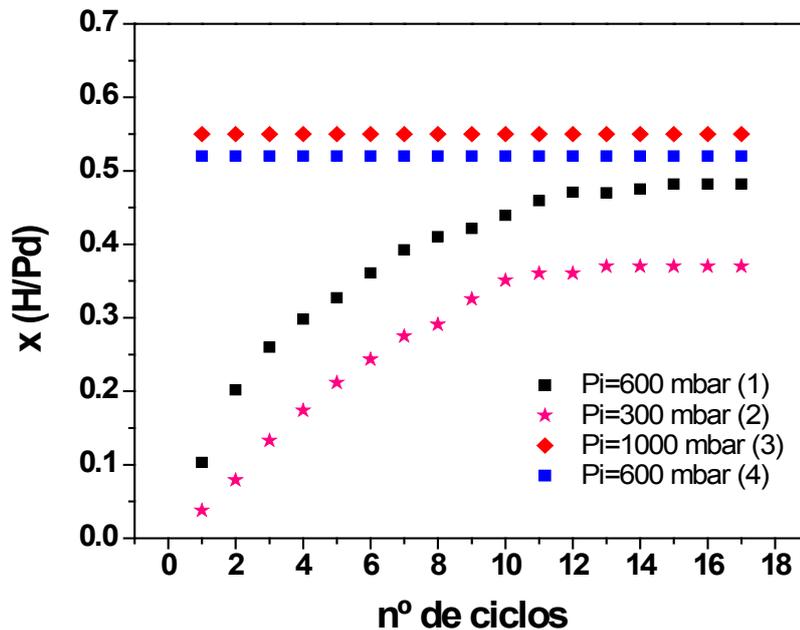


Figura 5.28.- Curvas de variación de concentración de H en muestra de Pd en función del número de ciclos de absorción y desorción para las cuatro series realizadas.

En la Figura 5.28, se muestran las concentraciones de hidrógeno absorbido en función del número de ciclos en cada uno de los experimentos. Se observa un comportamiento similar para presiones iniciales de 300 y 600 mbar, donde la concentración de H absorbido con el número de ciclos muestra el transitorio esperado para tratamientos con  $t_e$  cortos. En cambio, en el experimento con presión inicial de 1000 mbar la cantidad absorbida de hidrógeno en cada uno de los ciclos es la misma sin que se observe transitorio alguno. Este mismo comportamiento fue corroborado en una nueva lámina de Pd (Pd10) sometida a la  $P_i$  a 1000 mbar, manteniendo las condiciones de medida anteriores (Figura 5.29). Estos experimentos muestran la incidencia de la presión del gas sobre el incremento de la superficie activa. Más aún, el tratamiento de homogenización (900 °C) no conduce a una “pérdida de memoria” de la lámina ya que en el subsecuente tratamiento a 600 mbar de la primer lámina tampoco se observa el transitorio esperado.

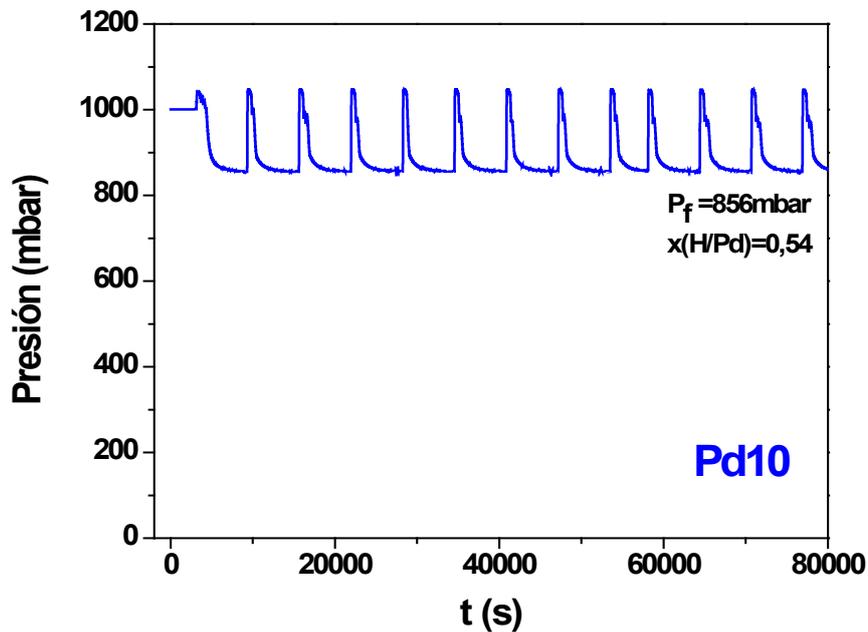


Figura 5.29.- Ciclos de absorción-desorción de H sobre Pd con tratamientos térmicos a 125 °C durante 15 minutos por cada ciclo, la  $P_i$  fue de 1000 mbar. La presión final (856 mbar) se mantiene inalterable durante toda la serie.

### Estudio de series de ciclos de absorción-desorción a una presión inicial constante

En base a los resultados obtenidos en los apartados anteriores se decidió realizar un estudio del efecto de sucesivos tratamientos de absorción-desorción cíclicos sobre una nueva muestra de Pd, identificada como "Pd11" cuando la presión inicial es de 600 mbar. El  $t_e$  de la lámina a los tratamientos térmicos para cada ciclo fue de 15 minutos. La figura 5.30 muestra la primera serie de ciclos de absorción-desorción observándose la existencia del transitorio esperado saturando en el octavo ciclo a una presión final de 448 mbar ( $x=0,42$ ). En la Figura 5.31 correspondiente a la serie 2, observamos que el incremento de la concentración en cada ciclo es ligeramente menor en comparación de la serie 1 (Figura 5.30), saturando en el 12<sup>vo</sup> ciclo. La máxima concentración de H alcanzada es  $x=0,43$ ; muy aproximado al encontrado en la serie 1 ( $x=0,42$ ). La serie 3 (Figura 5.32) muestra diferencia con respecto a las dos series anteriores,

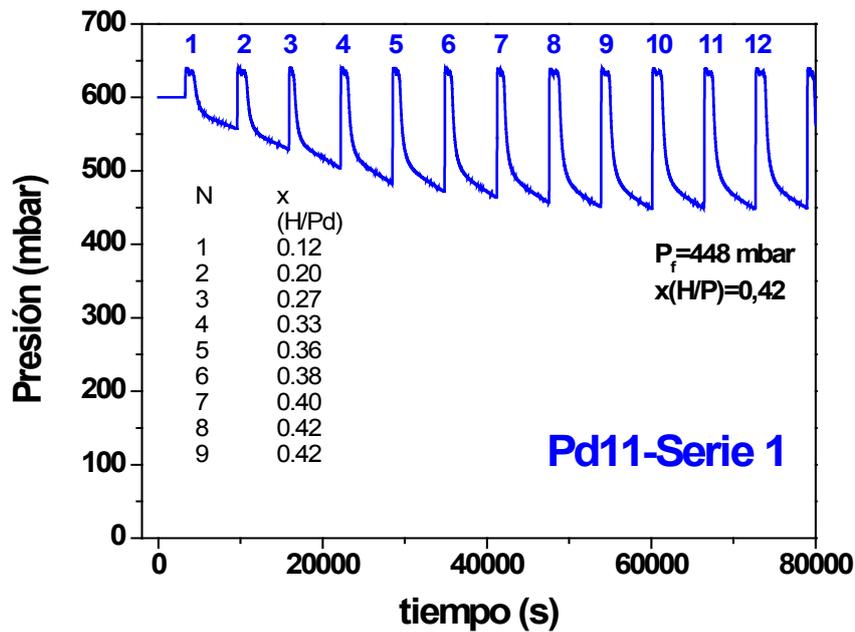


Figura 5.30.- Resultado experimental de la absorción y desorción de H en muestra de Pd, a una  $P_i$  de 600 mbar con tratamientos térmicos de 125°C durante 15 minutos por cada ciclo, esta curva corresponde a la serie 1. La muestra se identificó como Pd11.

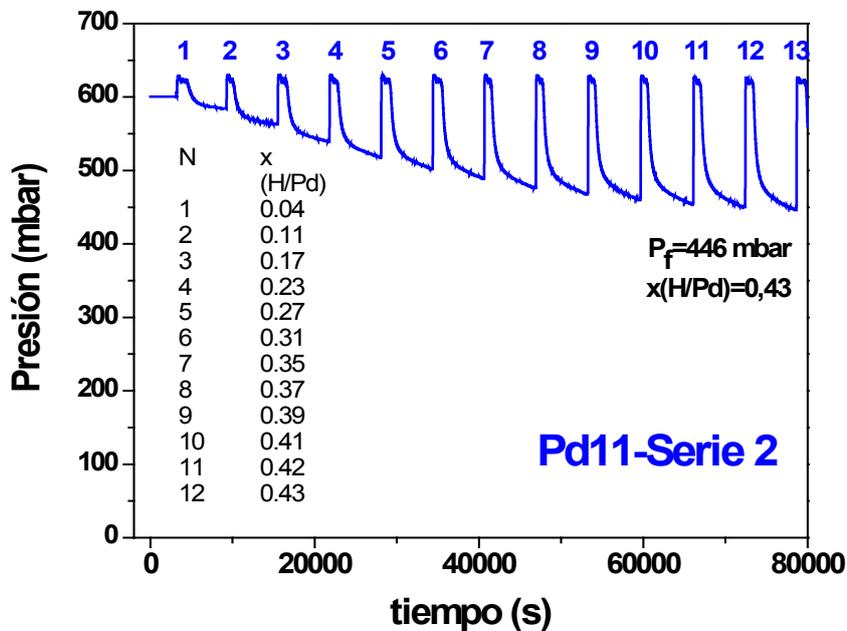


Figura 5.31.- Resultado experimental de la absorción y desorción de H en muestra de Pd, a una  $P_i$  de 600 mbar con tratamientos térmicos de 125°C durante 15 minutos por cada ciclo, esta curva corresponde a la serie 2.

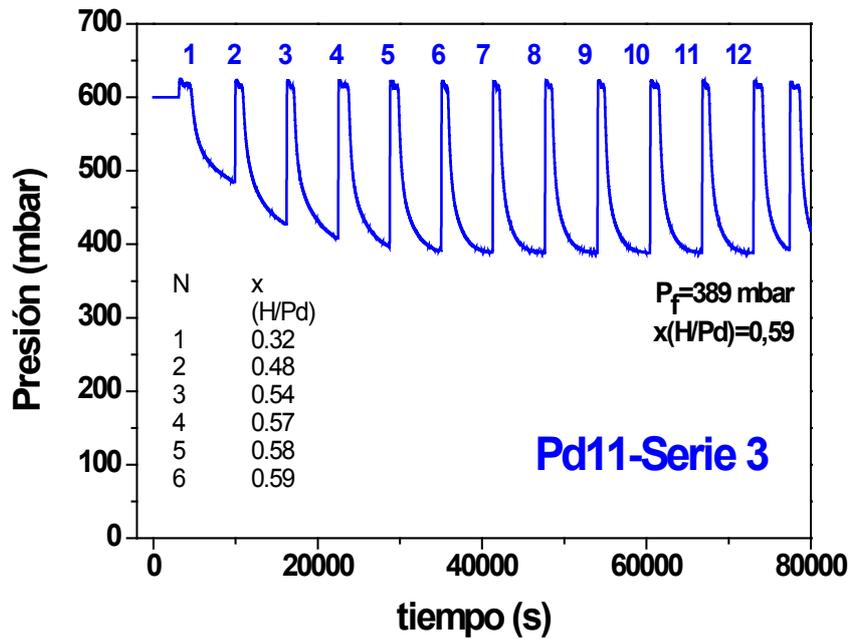


Figura 5.32.- Resultados de la curva identificada como serie 3, las condiciones experimentales se mantuvieron con respecto a la serie 1, se observa que la curva se estabiliza a partir del cuarto ciclo a una presión final de 389 mbar.

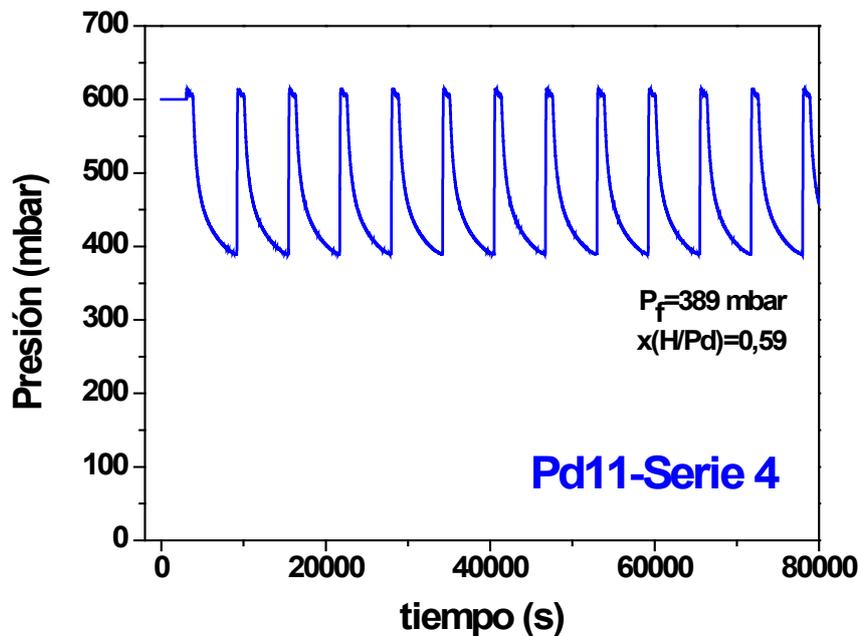


Figura 5.33.- Resultado de la curva identificada como serie 4, las condiciones experimentales se mantuvieron con respecto a la serie 1, se observa que la curva se estabiliza desde el primer ciclo.

debido a que satura en el 5<sup>to</sup> ciclo con una concentración de H de  $x=0,58$ . Finalmente en la Figura 5.33 se muestra la serie 4, se observa que desde el primer ciclo llega a la máxima presión final y por lo tanto la concentración de H es máxima ( $x=0,59$ ), llegando a la saturación desde el ciclo primero.

Las curvas de concentración de H en función del número de ciclos se muestran en la Figura 5.34. Puede observarse la presencia de transitorios en las primeras series y el alcance de la concentración de saturación ( $x=0.59$ ) para las últimas series. Estos resultados muestran que a pesar de trabajar a una presión de 600mbar las sucesivas series de hidrogenaciones retienen una memoria de los tratamientos previos que no se remueven con el tratamiento de homogenización.

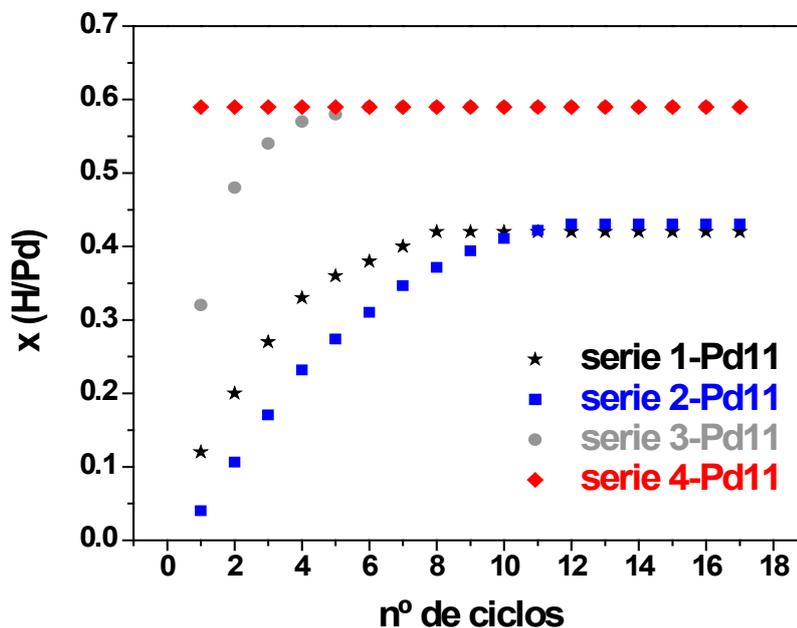


Figura 5.34.- Se muestra la variación de concentración de H en función de número de ciclos para cada serie de la muestra de paladio Pd11.

## **Efectos de ciclos de desorción en una lámina de Pd cargada con H**

En los siguientes experimentos se estudiaron láminas ya cargadas en varios ciclos estándares sin transitorio al máximo de la concentración. Se analizó el comportamiento de estas láminas sometidas a una segunda etapa de ciclos de absorción sin mediar tratamiento de homogenización y variando la exposición al aire entre ambas etapas y las presiones de hidrógeno al inicio de la segunda etapa.

### **- Reducción de la presión exterior en la segunda etapa sin exposición al aire**

Una lámina de Pd fue expuesta a una  $P_i$  de 600 mbar y a la temperatura de trabajo típica (aprox. 125 °C) durante 15 minutos por ciclo (Figura 5.35) observándose la presencia de transitorios antes de absorber la concentración de saturación ( $x=0,56$ ) que se mantiene durante varios ciclos más. Antes de cumplirse un nuevo ciclo, estando la lámina cargada, se reduce bruscamente la presión en la cámara (53 mbar). Al inicio del ciclo siguiente se observa la desorción del gas absorbido y la posterior absorción al descender nuevamente la temperatura. La absorción es más lenta, tal como corresponde a la presión exterior (253 mbar), de manera tal que la misma se interrumpe al inicio del siguiente ciclo observándose con los ciclos siguientes una disminución monótona de la cinética de absorción. Después de varios ciclos, se llega a un estado estacionario que continúa hasta el apagado del horno. La muestra se deja en la cámara continuando la absorción hasta una concentración final de  $x=0,36$ . Este resultado está en concordancia con aquellos mostrados en la Figura 5.2 teniendo en cuenta que en este caso la presión exterior de 253 mbar.

También se observa que en la última etapa hay un incremento en la velocidad de absorción en torno de  $x=0,25$  (ciclos 7-8) que puede nuevamente relacionarse con la transformación de fase espinodal.

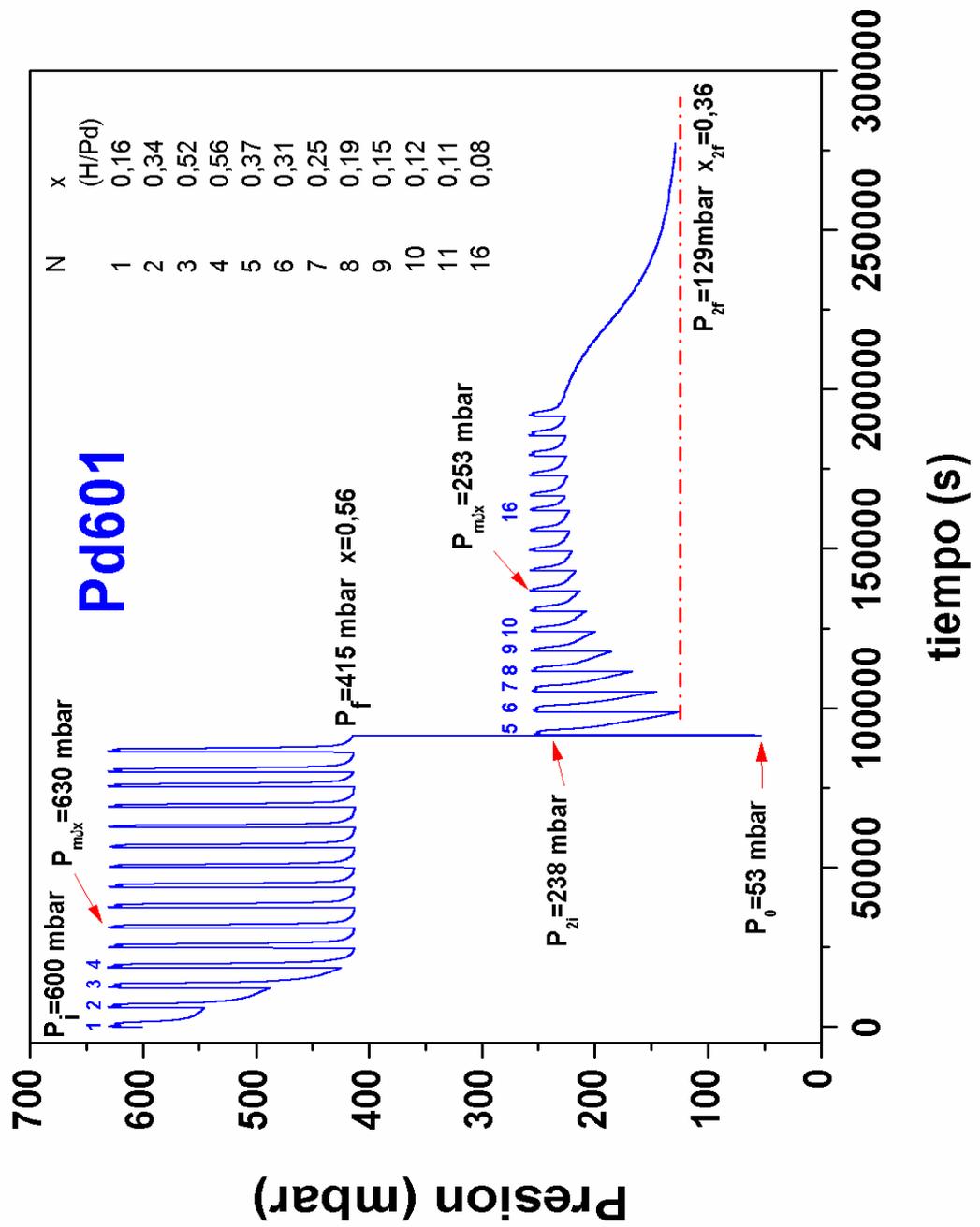


Figura 5.35.- Curva de absorción-desorción de H en Pd, con descarga en baja presión. Se muestran los valores de la concentración de H en Pd para algunos ciclos.

La disminución en la velocidad de absorción puede explicarse asumiendo la reconstrucción de la superficie que compete y a su vez es asistida por el valor de la presión exterior del gas.

**- Incremento de la presión exterior en la segunda etapa tras varios días de exposición al aire**

Con el objeto de comprender el proceso de desorción en atmósfera de H, se realizó el siguiente experimento, se expuso la lámina Pd 11 utilizada previamente en atmósfera de H a una  $P_i$  de 600 mbar, dando inicio al proceso de absorción-desorción. Después de varios ciclos (11vo ciclo) sin observar transitorio y habiendo absorbido una cantidad  $x=0,52$ ; se retiró de la cámara colocándola en un ependorf de plástico durante 7 días. Después de este tiempo se retomó el experimento colocando la muestra en el sistema de hidrogenación cargando la cámara a una presión de 600 mbar iniciándose una serie de ciclos. Se observa (Figura 5.36), que la desorción se efectúa en pocos segundos llegando la presión exterior a 825 mbar que corresponde a una  $P_i$  a temperatura ambiente de aproximadamente 800 mbar.

Si observamos la primera etapa del proceso, la diferencia absoluta entre la presión final (400 mbar) y la presión inicial (600 mbar) fue de 200 mbar, siendo este valor la presión parcial incrementada de 600 mbar a 800 mbar en la desorción. En la segunda etapa (después de desorber la muestra en gas de H) se observa que la curva presenta una caída de presión final parcial, que en cada ciclo se va incrementando resultando una  $P_f$  de 730 mbar y una concentración de  $x=0,20$ . La diferencia de presión absoluta fue de 70 mbar. Se esperaba que la presión final parcial descendiera a 600 mbar en cada ciclo y se mantuviera estable.

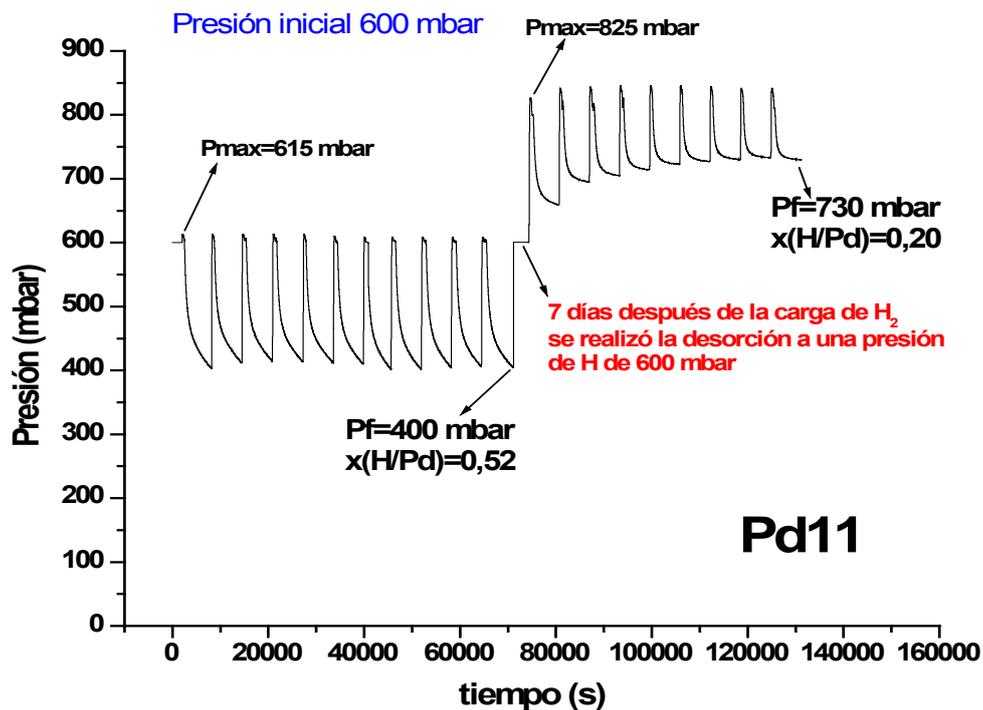


Figura 5.36.- Curva de absorción-desorción de H sobre superficie de Pd. Al finalizar la primera etapa del proceso el paladio cargado de H fue expuesto durante 7 días en atmósfera de aire, posteriormente fue colocado en el sistema de hidrogenación a la misma  $P_i$ .

La absorción se encuentra probablemente influenciada por la presencia de contaminantes los que no fueron eliminados por la falta del tratamiento de homogenización. A su vez, la superficie activa en los ciclos siguientes continua disminuyendo debido a una reacción del hidrógeno con la superficie contaminada.

Se decidió realizar otro experimento similar (Figura 5.37), bajo las mismas condiciones experimentales. En esta ocasión la muestra de Pd (Pd8) hidrogenada fue expuesta al aire durante 15 días. Después de instalar nuevamente la muestra hidrogenada en el sistema, se procedió a la descarga de H en atmósfera de hidrógeno a una  $P_i$  de 600 mbar, obteniendo en esta segunda etapa del experimento ciclos de absorción-desorción muy parecidos al anterior experimento (Figura 5.36). Sin embargo, esta vez la concentración de H absorbida fue de  $x=0,08$ .

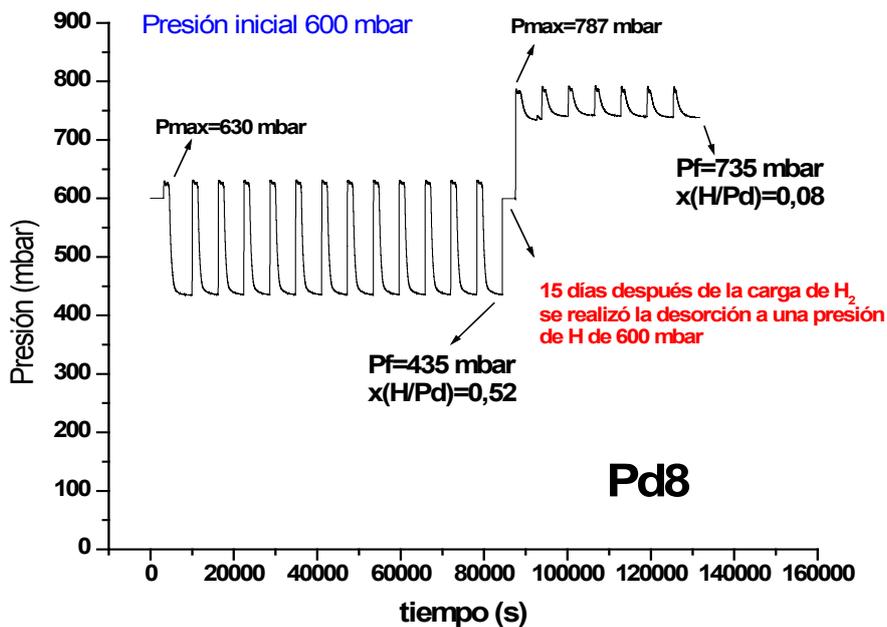


Figura 5.37.- Curva de absorción-desorción de H sobre superficie de Pd. Al finalizar la primera etapa del proceso el paladio cargado de H fue expuesto durante 15 días en atmósfera de aire, posteriormente fue colocado en el sistema de hidrogenación a la misma  $P_i$ .

Al igual que en el experimento anterior, la falta de un tratamiento de homogenización no remueve los contaminantes disminuyendo así la superficie activa. De acuerdo a la literatura, se atribuye este efecto de poca absorción de H en la superficie de las láminas al monóxido de carbono del aire, que al ser adsorbido sobre la superficie del paladio, provoca una disminución en la cinética de adsorción del hidrógeno. Este componente del aire obstruye los sitios activos y los caminos de difusión. Por lo tanto pueden ser difíciles de extraer debido a su alta estabilidad termodinámica [9-13]. Sin embargo, nuestros resultados indicarían el bloqueo de la superficie por contaminación de oxígeno y la formación de compuestos superficiales conteniendo H y Pd.

## 5.5. Conclusiones

En los estudios realizados en el sistema de hidrogenación de laboratorio de láminas de paladio se observó que para presiones iniciales desde 160 hasta 1400 milibar la absorción tiene lugar a una temperatura crítica entorno a los 100 °C y se verificó que la concentración máxima de H en Pd en estas condiciones es de  $x=0,6$ .

La exposición de láminas de Pd en este sistema condujo, al igual que en el caso de los tratamientos en el motor, a una modificación en la textura de las láminas, tal como fue observada por difracción de rayos X. A medida que aumenta la concentración de hidrógeno absorbido, se puede constatar una policristalinización del PdH<sub>x</sub>.

Los resultados PAC indican la modificación de la estructura cristalina del Pd al observar un aumento en la distribución de frecuencias cuadrupolares ( $\delta$ ) con el incremento de la presión de hidrógeno. Por su parte, los resultados de las medidas PALS mostraron un aumento progresivo de la vida media de bulk ( $\tau_1$ ) con la concentración de hidrógeno. Estos resultados indicarían la absorción de H en la estructura cristalina del Pd.

Los análisis de SEM y metalografía mostraron que los tratamientos de hidrogenación producen un aumento en las imperfecciones de la superficie respecto del material de partida. Los bordes de grano se ensanchan, aparecen microcavidades, dislocaciones, etc. Asimismo, se observó un incremento importante en la dureza de las láminas como consecuencia de la incorporación de hidrógeno.

Se determinó que tanto el tiempo transcurrido de exposición a la atmósfera de laboratorio entre los procesos de homogenización e hidrogenización como el tiempo de permanencia a la presión de trabajo por sobre la temperatura crítica tienen incidencia en la velocidad de absorción. Esto está relacionado con una posible contaminación de la superficie de las láminas y con la remoción de la fase contaminante por la acción del hidrógeno sobre la superficie. En otros casos

donde se tomó precaución de que estos tiempos fueran iguales aún así se observó un cambio brusco en la cinética de hidrogenación entorno a  $x=0,25$ . Se sugiere que este hecho está vinculado con la descomposición espinodal de la solución sólida  $\alpha+\beta$ .

Por otra parte, se emprendió una investigación de la cinética de absorción y desorción de hidrógeno en láminas de paladio sometidas a tratamientos térmicos cíclicos en el sistema de laboratorio. Se observó la existencia de un transitorio que se incrementa al reducir el tiempo de cada tratamiento,  $t_e$ . A la vez, el estado estacionario final muestra una mayor concentración de H al aumentar el número de ciclos y no la duración de cada uno. Este hecho también puede asociarse al impacto de moléculas de H sobre la superficie del metal sumado a la habilitación de canales que se hacen más profundos en cada ciclo.

Ciclos a presiones de 1000 mbar no presentan transitorio (ya que el bombardeo es mayor) prevaleciendo su efecto aún después del tratamiento a 900°C.

Sucesivos tratamientos a una presión normal de trabajo (600 mbar) permiten observar que la presencia de los transitorios se elimina con el número de tratamientos alcanzando la concentración de equilibrio próxima a la máxima esperada.

En un experimento particular de ciclos de absorción-desorción se procedió normalmente hasta lograr un estado estacionario donde la absorción fue de  $x=0,56$ . En este estado, se procedió a reducir la presión en el sistema y se reanudaron ciclos de absorción-desorción. La desorción presenta también un transitorio hasta alcanzar un estado estacionario final acorde a la nueva presión de hidrógeno. Por otro lado, al finalizar los transitorios se observó también la presencia de una doble pendiente que puede también entenderse por una transformación de fase espinodal (punto crítico  $x=0,25$ ).

En otro experimento, sobre una muestra ya utilizada donde se eliminaron los transitorios, se realizan ciclos de absorción - desorción hasta absorber la máxima concentración. Luego de

retirar la muestra del sistema y dejarla envasada al aire durante una semana, se vuelve a poner en el sistema de hidrogenación y se somete nuevamente a ciclos de tratamiento observando transitorios. En esta ocasión el sistema, aunque la presión es mucho mayor, absorbe menos hidrógeno que el que había absorbido. Repetido el experimento pero con un tiempo de reposo de 15 días, prácticamente no presenta transitorio y absorbe muy poco hidrógeno en el estado final. La contaminación y/o la formación de compuestos de H y Pd a nivel superficial impedirían el ingreso de hidrógeno explicando también estos últimos resultados.

## 5.6. Referencias

- [1] Mercury - Crystal Structure Visualisation, Exploration and Analysis Made Easy. <http://www.ccdc.cam.ac.uk/Community/freeservices/freemercury/> (2015).
- [2] Cabrera A. L., Morales-Leal E., Hasen J. and Schuller I.K. *Structural changes induced by hydrogen absorption in palladium and palladium–ruthenium alloys*. Applied Physics Letters 66, 12-16, (1995).
- [3] Cabrera A. L., Morales-Leal E., Hasen J. and Schuller I.K. *Changes in crystallographic orientation of thin foils of palladium and palladium alloys after the absorption of hydrogen*. Catalysis Letters 30, 11-23, (1995)
- [4] Kawasaki A., Itoh S., Shima K., Kato K., Ohashi H., Ishikawa T., Yamazaki T. *Observation of Rapid Change of Crystalline Structure during the Phase Transition of the Palladium-Hydrogen System*. Phys. Chem. Chem. Phys., 17, 24783 - 24790, (2015).
- [5] Powder Diffraction File, Publicado por Joint Committee on Powder Diffraction Standar Philadelphia, (1974).
- [6] Sakaki K., Mizuno M., Araki H., Shirai Y. *The effect of the hydrogen process on the production of lattice defects in Pd*. Journal of Alloys and Compounds 414, 204-206, (2006).
- [7] Mizuno M., Tonomori R., Sakaki K., Araki H., Shirai Y. *First-principles calculations of position lifetimes of lattice defects induced by hydrogen absorption*. Solid State Ionics 172, 149-153, (2004).
- [8] Suzuki H. *A Theory of the Formation of Slip Bands In Face-Centred Cubic Crystals*. Journal of the Physical Society of Japan 9, 531-540, (1954).
- [9] Peden C.H. y Kay B.D. Goodman D.W. *Kinetics of hydrogen absorption by chemically modified Pd(110)*. Surface Science 175, 215-225, (1986).
- [10] Christmann K. *The necessity of Ultra-high Vacuum for a Reliable Determination of Hydrogen and Carbon Monoxide Adsorption Parameters*. Journal of the Vacuum Society of Japan 33 6, 549-562, (1990).
- [11] RaviPrakash J., McDaniel A.H., Horna M., Pilione L., Sunal P., Messier R., McGrath R.T., Schweighardt F.K. *Hydrogen sensors: Role of palladium thin film morphology*. Sensors and Actuators B 120, 439–446, (2007).
- [12] Sakamoto Y., Chen F.L., Kinari Y., Sakamoto F. *Effect of carbon monoxide on hydrogen permeation in some palladium based alloy membranes*. International Journal of Hydrogen Energy 210, 1017–1024, (1996).
- [13] Melnichuk M., Tesis Doctoral, Universidad Nacional de Cuyo, Comisión Nacional de Energía Atómica, Argentina, (2010).

## Capítulo 6

# Modelado de los procesos de absorción-desorción

El sistema de hidrogenación utilizado en el laboratorio fue diseñado a los efectos de observar la cantidad de hidrógeno absorbido siguiendo a tratamientos térmicos de los metales a alta temperatura. Luego se utilizó para estudiar la incidencia de las distintas variables experimentales sobre las cinéticas de absorción. En este capítulo se presentan dos modelos para intentar interpretar con mayor profundidad nuestros resultados. Estos modelos constituyen extensiones de modelos aplicados en la literatura [1,2] al análisis de cinéticas de absorción – desorción llevadas a cabo en condiciones isotérmicas ó con variaciones de temperatura programada, manteniendo la presión de hidrógeno constante y midiendo el flujo de gas. En nuestros experimentos lo único constante es la masa de hidrógeno, lo que se observa es la presión del gas y la temperatura del metal, medidas ambas simultáneamente en función del

tiempo pero en sitios opuestos de la cámara de reacción, existiendo entre ellos un gradiente de temperatura.

El primer modelo denominado Reacción Difusión (RD), se basa en las ecuaciones diferenciales de reacción y difusión apropiadas para interpretar los procesos reactivos en la superficie y sub-superficie del metal y la difusión en el bulk del mismo. El segundo modelo, que denominaremos de Auer y Grabke, está basado en el sistema Langmuiriano, donde los únicos procesos involucrados son la adsorción y desorción del hidrógeno.

## 6.1. Modelos Teóricos

El objetivo de utilizar estos modelos físicos es aproximarnos teóricamente a las curvas experimentales de absorción-desorción. Posteriormente interpretar las curvas experimentales en base a los parámetros característicos que intervienen en cada modelo, sobre todo a los fines de considerar las modificaciones que ocurren en los procesos cíclicos de hidrogenación y deshidrogenación.

### 6.1.1. Modelo de Reacción Difusión

El modelo simple de Reacción-Difusión (RD) está basado en el acoplamiento sistemático entre los procesos cinéticos superficiales y la difusión del hidrógeno en el bulk en una lámina de Pd [1].

La superficie es la primera capa atómica del sólido, mientras la sub-superficie consiste de muchas capas atómicas detrás de la superficie. El resto del cristal, consiste en miles de capas atómicas, y es denominado *bulk* del sólido. La superficie y la sub-superficie son tratadas como dominios espacialmente uniformes de espesor cero. La difusión de Fick gobierna la migración de

átomos en el bulk conduciendo a gradientes de concentración en una dimensión (eje  $z$ ). Se supone que no hay gradientes de concentración en las otras dos dimensiones.

La figura 6.1 muestra un esquema de la lámina de Pd y las diferentes zonas:

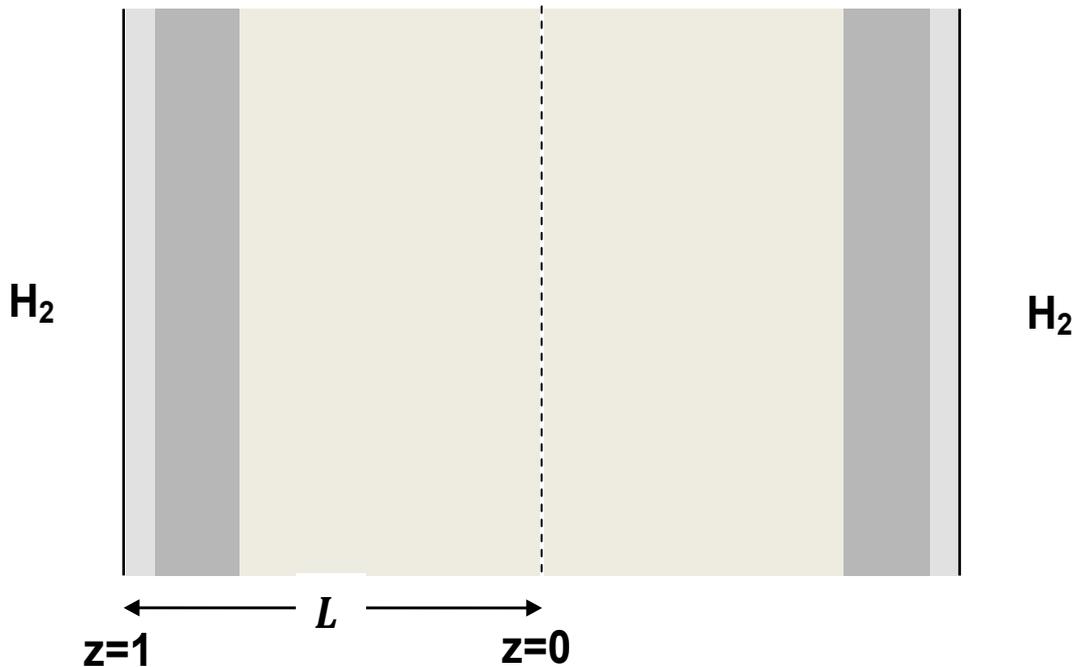


Figura 6.1.- Mecanismo secuencial para el ingreso del hidrógeno a través de la lámina de Pd.

- I) (  ) Superficie (primera capa atómica)
- II) (  ) Sub-superficie (muchas capas atómicas)
- III) (  ) Metal masivo (miles de capas atómicas constituyendo el bulk)

Para plantear las ecuaciones diferenciales que vinculan la variación de átomos de  $H_2$  en la atmósfera con las respectivas concentraciones en las zonas mencionadas, se definen los siguientes parámetros:

$\chi_1, \chi_2, \chi$  son las concentraciones de hidrógeno normalizadas en las tres zonas.

$\chi_{1s}$ ,  $\chi_{2s}$ ,  $\chi_{bs}$  son las constantes de normalización, es decir, la densidad de sitios en cada zona.

Definiremos un tiempo adimensional,  $t = (D_0 / L^2)t_r$ , siendo  $t_r$  el tiempo real mientras que  $L$  y  $z$  son el semiespesor real y adimensional de la lámina y  $D_0$  es el factor pre-exponencial del coeficiente de difusión.

La adsorción sobre la superficie es disociativa y no-activada, mientras que la desorción es activada y recombinativa. Así, la variación de moles de  $H_2$  en la atmósfera circundante a la lámina es:

$$\frac{dn}{dt} = -\frac{A\chi_{1s}L^2}{D_0}(R_a - R_d) \quad (6.1)$$

Esta ecuación representa la transición de las moléculas de  $H_2$  en fase gaseosa hasta la superficie del metal, la transición entre la superficie y la sub-superficie es expresada por la ecuación (6.2) y la transición entre la sub-superficie y bulk es representada por la ecuación (6.3),

$$\frac{d\chi_1}{dt} = \frac{L^2}{D_0}\{R_{21} - R_{12}\} + \frac{L^2}{D_0}\{R_a - R_d\} \quad (6.2)$$

$$\frac{d\chi_2}{dt} = \frac{L^2}{D_0}\left\{R_{32} - R_{23} + \frac{\chi_{1s}}{\chi_{2s}}(R_{21} - R_{12})\right\} \quad (6.3)$$

Las velocidades de adsorción ( $R_a$ ), desorción ( $R_d$ ), migración desde la superficie a la sub-superficie ( $R_{12}$ ) y viceversa ( $R_{21}$ ), directamente determinan la concentración superficial. De manera similar, las velocidades que determinan la concentración sub-superficial son aquellas que están conectadas con el transporte de la sub-superficie a la superficie ( $R_{21} - R_{12}$ ) y de la sub-superficie a bulk ( $R_{32} - R_{23}$ ). Para cada uno de estos procesos, asumiendo que son térmicamente activados, se puede escribir:

$$R_{12} = F_{12} e^{-\left[\frac{E_{12}}{RT(t)}\right]} \chi_1 (1 - \chi_2) \quad (6.4)$$

$$R_{21} = F_{21} e^{-\left[\frac{E_{21}}{RT(t)}\right]} \chi_2 (1 - \chi_1) \quad (6.5)$$

$$R_{23} = F_{23} e^{-\left[\frac{E_{23}}{RT(t)}\right]} \chi_2 (1 - \chi(z=1)) \quad (6.6)$$

$$R_{32} = F_{32} e^{-\left[\frac{E_{32}}{RT(t)}\right]} \chi(z=1) (1 - \chi_2) \quad (6.7)$$

$F_{ij}$  y  $E_{ij}$  representan factores de frecuencias y energías de activación de los correspondientes procesos.  $\chi(z=1)$  denota la concentración de hidrógeno normalizada en la capa del bulk más próxima a la superficie.

Las velocidades de absorción y desorción están dadas por:

$$R_a = S P (1 - \chi_1)^2 \left(\frac{2}{\chi_{1s}}\right) \left[\frac{1}{2\pi m k T(t)}\right]^{1/2} \quad (6.8)$$

$$R_d = F_d e^{-\left[\frac{E_d}{RT(t)}\right]} \chi_1^2 \chi_{1s} \quad (6.9)$$

donde  $S$  es el coeficiente inicial de adhesión (sticking),  $P$  es la presión del gas,  $k$  es la constante de Boltzmann,  $m$  es la masa atómica del hidrógeno.  $F_d$  y  $E_d$  son el factor de frecuencia de desorción y energía de activación de desorción, respectivamente,  $T(t)$  es la temperatura de la lámina como función del tiempo  $t$ .

La evolución de la concentración de hidrógeno ( $\chi$ ) en el bulk del cristal, como una función del espacio y tiempo, es descrita por la ecuación diferencial:

$$\frac{\partial \chi}{\partial t} = e^{-\left[\frac{E_D}{RT(t)}\right]} \frac{\partial^2 \chi}{\partial z^2} \quad (6.10)$$

válida para todo  $t > 0$  y  $0 < z < 1$ .  $E_D$  es la energía de activación del proceso de difusión de Fick en el bulk.

Las condiciones de contorno para la solución de la ecuación anterior son:

flujo cero en  $z=0$  y continuidad del flujo en la interfase sub-superficie –bulk .

$$\left. \frac{\partial \chi}{\partial z} \right|_{z=1} = \frac{L}{D_0 e^{\frac{E_D}{RT(t)}}} \frac{\chi_{2s}}{\chi_{bs}} [R_{23} - R_{32}] \quad (6.11)$$

La ecuación (6.1) se expresa en una forma más compacta,

$$dn = -\gamma_{01} dt \quad (6.12)$$

La ecuación (6.2) multiplicada por el área y por los sitios disponibles es equivalente a,

$$\frac{dn_1}{dt} = A \chi_{1s} \frac{d\chi_1}{dt} \quad (6.13)$$

Que se puede escribir:

$$\frac{dn_1}{dt} = \gamma_{21} + \gamma_{01} \quad (6.14)$$

donde

$$\gamma_{21} = A \chi_{1s} \frac{L^2}{D_0} (R_{21} - R_{12})$$

La ecuación (6.3) análogamente, se transforma en

$$dn_2 = (-\gamma_{21} + \gamma_{32}) dt \quad (6.15)$$

donde,

$$\gamma_{32} = \frac{L^2}{D_0} A \chi_{2s} (R_{32} - R_{23})$$

El flujo de átomos de H desde la sub-superficie al bulk esta dado por:

$$\frac{\partial \chi(1)}{\partial t} = \frac{L^2}{D_0} (R_{23} - R_{32}) \quad (6.16)$$

Para tratar con la difusión del hidrógeno en el “bulk” usamos el modelo de las “cajitas”. Para ello igualamos (ver apéndice B):

$$J_L(1) = - \left. \frac{\partial \chi}{\partial t} \right|_1 \quad (6.17)$$

Se trata entonces de determinar el número de moles de hidrógeno absorbido en instantes “dt”, para ello hay que calcular  $\gamma_{01}, \gamma_{21}, \gamma_{32}, J_L(1)$  y el flujo entre las N cajitas.

Tabla 6.1.-Resumen de las parámetros para el modelo, obtenido de ref. [1] para sistema H-Pd.

Parámetro	Valor	Unidad
$E_d$	24	kcal/mol
$E_{12}$	5	kcal/mol
$E_{21}$	8	kcal/mol
$E_{23}$	5	kcal/mol
$E_{32}$	8	kcal/mol
$E_D$	5	kcal/mol
$S$	0,7	-
$D_0$	$2,83 \times 10^{-3}$	$\text{cm}^2/\text{s}$
$F_d$	$8 \times 10^{-2}$	$\text{cm}^2/\text{átomo/s}$
$F_{12}$	$1,5 \times 10^4$	$\text{s}^{-1}$
$F_{21}$	$1,5 \times 10^4$	$\text{s}^{-1}$
$F_{23}$	$1,5 \times 10^4$	$\text{s}^{-1}$
$F_{32}$	$1,5 \times 10^4$	$\text{s}^{-1}$
$m$	$3,32 \times 10^{-24}$	$\text{g}/\text{átomo}$

Tabla 6.2.-Parámetros típicos utilizados en el modelo obtenido por cálculo.

Parámetro	Valor	Unidad
$\chi_{1s}$	$10^{16}$	sitios/ $\text{cm}^2$
$\chi_{2s}$	$10^{17}-10^{19}$	sitios/ $\text{cm}^2$
$\chi_s$	$4,07 \times 10^{22}$	sitios/ $\text{cm}^3$

## 6.1.2. Modelo de Auer y Grabke

El modelo de Auer y Grabke [2] caracteriza la adsorción y desorción sobre el material, ignorándose la difusión en el bulk. Durante todo el proceso se considera a la temperatura constante. La ecuación fundamental en que se basa este modelo, presentada en el capítulo 2 (ec. 2.7), se expresa como

$$\frac{dn}{dt} = k P_{H_2} \frac{1}{1+nK} - \frac{k'K n^2}{1+nK} \quad (6.18)$$

De aquí en más consideraremos la presión del gas variable en función del número de moles absorbidos, y llamaremos al modelo AGE (Auger – Grabke Extendido)

$$P_{H_2} = \alpha (n_0 - n) \quad (6.19)$$

Reemplazando la ecuación (6.19) en (6.18) tendremos,

$$\frac{dn}{dt} = \frac{k \alpha (n_0 - n)}{1+nK} - \frac{k'K n^2}{1+nK} \quad (6.20)$$

Cuando se llega al equilibrio ( $n = n_{eq}$ ) tenemos,

$$k \alpha (n_0 - n_{eq}) = k'K n_{eq}^2 \quad (6.21)$$

$$n_{eq} = \frac{-k\alpha \pm \sqrt{k^2\alpha^2 + 4k'K k\alpha n_0}}{2k'K}$$

$$n_{eq} = \frac{-k\alpha}{2k'K} \left( 1 - \sqrt{1 + \frac{4k'n_0K}{k\alpha}} \right)$$

$$n_{eq} = -b \left( 1 - \sqrt{1 + \frac{2n_0}{b}} \right) \quad (6.22)$$

Si  $n \neq n_{eq}$

$$-\frac{dn}{dt} = \frac{n^2 K k' + k\alpha n - k\alpha n_0}{(1+nK)} = \left\{ \frac{(n+b)^2 - 2bn_0 - b^2}{(1+nK)} \right\} K k' \quad (6.23)$$

$$b = \frac{k\alpha}{2k'K} \quad (6.24)$$

$$\frac{1+nK}{(n+b)^2 - (2bn_0 - b^2)} dn = -K k' dt \quad (6.25)$$

haciendo el cambio de variables:

$$u = n + b \quad a^2 = 2bn_0 + b^2$$

tenemos,

$$\frac{1+(u-b)K}{-u^2+a^2} du = K k' dt$$

$$\frac{K}{2} \ln(a^2 - u^2) + \left( \frac{1-Kb}{2a} \right) \ln \left( \frac{a-u}{a+u} \right) = -K k' dt + C$$

$$(a^2 - u^2)^{\frac{K}{2}} + (a-u)^{\left( \frac{1-Kb}{2a} \right)} (a+u)^{\left( \frac{Kb-1}{2a} \right)} = A e^{-K k' t}$$

$$(a-u)^{\left( \frac{1-Kb+Ka}{2a} \right)} (a+u)^{\left( \frac{Kb-1+Ka}{2a} \right)} = A e^{-K k' t} \quad (6.26)$$

Esta ecuación define el tiempo  $t$  para obtener una concentración de hidrógeno absorbido,  $n$ .

La constante A se determina mediante la condición inicial  $n(0) = 0$

$$t = 0 \quad n = 0 \quad u = b \quad \rightarrow \quad A = (a-b)^{\left( \frac{1-Kb+Ka}{a+b} \right)} (a+b)^{\left( \frac{Kb-1+Ka}{2a} \right)} \quad (6.27)$$

En este punto corresponde hacer un cambio de variables y una redefinición de las constantes, esto no afectará el resultado (6.26) pero facilitará la utilización del modelo.

Si dividimos ambos miembros de la ecuación (6.20) por  $n_0$  y hacemos el siguiente cambio de variables y constantes:

$$\frac{n}{n_0} \rightarrow n \quad ; \quad k \cdot \alpha \rightarrow k \quad ; \quad k' \cdot n_0 \rightarrow k' \quad ; \quad K \cdot n_0 \rightarrow K$$

$$\alpha = 1 \quad ; \quad n_0 = 1$$

La ecuación 6.20 no cambia y la solución 6.26 sigue siendo válida, pero la única variable con dimensiones es  $t$  [s] y las únicas constantes con dimensiones son  $k$  y  $k'$  [ $s^{-1}$ ].

Como un ejemplo de aplicación de este modelo, supongamos el caso que  $n_0 = 1$ ,  $\alpha = 1$ ,

$k = 10^{-4} s^{-1}$ ,  $k' = 4 \cdot 10^{-2} s^{-1}$ ,  $K = 10^{-2}$ . Con estas constantes,  $n_{eq} = 0,39$ ; o sea que cuando se llega al equilibrio la presión del gas se ha reducido a 0,61 de su valor inicial, de igual manera que el número de moles  $n_{out}$  del gas. Para determinar la variación de  $n_{out}$  con el tiempo, se utilizó la ecuación 6.26 para calcular  $N$  instantes  $t_i$  en los que el número de moles absorbidos fueran iguales a:

$$n_i = (i-1) \cdot n_{eq} / N \quad ; \quad i=1,2,\dots,N$$

En la Fig. 6.2 se muestran los valores  $n_{out1}(t_i) = n_0 - n_i$ , calculados con  $N = 10000$ .

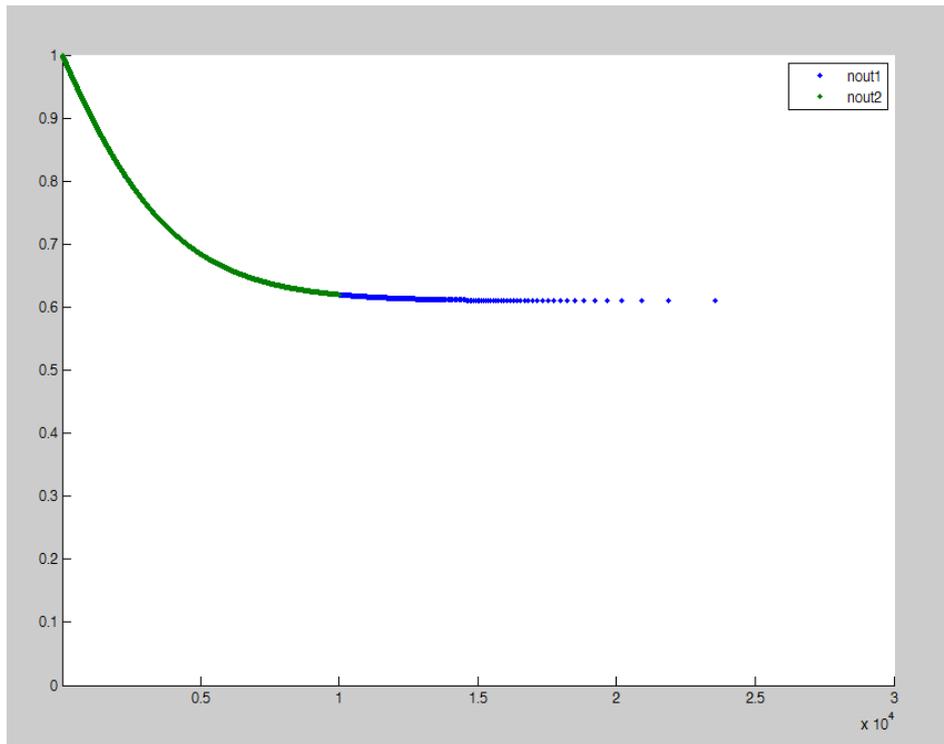


Figura 6.2.- Se muestran los valores  $n_{out1}(t_i) = n_0 - n_i$  obtenidos utilizando la ecuación 6.26 (puntos azules). Los valores  $n_{out2}(t)$  (curva continua verde) fueron calculados integrando, por iteraciones sucesivas, la ecuación 6.23.

Los valores  $n_{out2}(t)$  (curva continua verde) fueron calculados integrando, por iteraciones sucesivas, la ecuación 6.23. Efectivamente, esta ecuación puede escribirse:

$$\frac{dn}{dt} = \gamma_{01} \quad \text{donde} \quad \gamma_{01} = \frac{(a^2 - u^2)Kk'}{1 + nK}$$

así que puede calcularse la variación  $\Delta n$  esperada en un tiempo  $\Delta t$  y establecerse en forma iterativa la variación de  $n$  con el tiempo y de allí  $n_{out2}(t) = n_0 - n(t)$ .

En la Fig. 6.2 se muestra, como curva continua  $n_{out2}(t)$ . Este resultado fue establecido utilizando  $\Delta t = 1$ , y calculado para 10000 iteraciones. El buen acuerdo entre el resultado “analítico” y el “iterativo” muestra la bondad del método aproximado que es el que usaremos; con  $\Delta t = 1$  s, para comparar con los resultados experimentales.

En la comparación con los resultados experimentales habrá que tener en cuenta la variación de la temperatura del gas. Se aplica el modelo como descrito más arriba, pero la temperatura del gas solo se tiene en cuenta en la relación entre el número de moles  $n_{out}$  y la presión observada. Se ignora la existencia de procesos térmicamente activados.

## 6.2. Resultados numéricos del Modelo RD

El análisis realizado con el modelo RD se ejemplifica con un par de resultados experimentales (Figura 6.3) obtenidos con la misma lámina de Pd sometida a tratamientos de hidrogenación casi equivalentes. En ambos casos tanto el tratamiento de homogenización previo a la hidrogenación como la presión inicial del gas fueron iguales. Se registró una diferencia en la duración de los tratamientos térmicos y en la temperatura superior que alcanzó la muestra en cada caso. La diferencia en duración es debida a cierta dispersión en el tiempo de respuesta del servomecanismo que activa el encendido y apagado del horno. La diferencia en el valor máximo de temperatura alcanzado se debe a alguna variación en la posición de la cámara de reacción en el horno.

El cálculo se realizó utilizando los valores de las energías de activación dados en la Tabla 6.1. Los factores pre-exponenciales fueron ligeramente incrementados. Solo se modificaron, con el tiempo, los sitios disponibles en la superficie y en la subsuperficie, así como, eventualmente, el coeficiente de difusión.

Comparación de curva de absorción numérica del modelo RD (color azul) y curva de absorción experimental (color verde). La escala vertical está en unidades de milibar (mbar) mientras que la escala horizontal está en unidades de segundos (s).

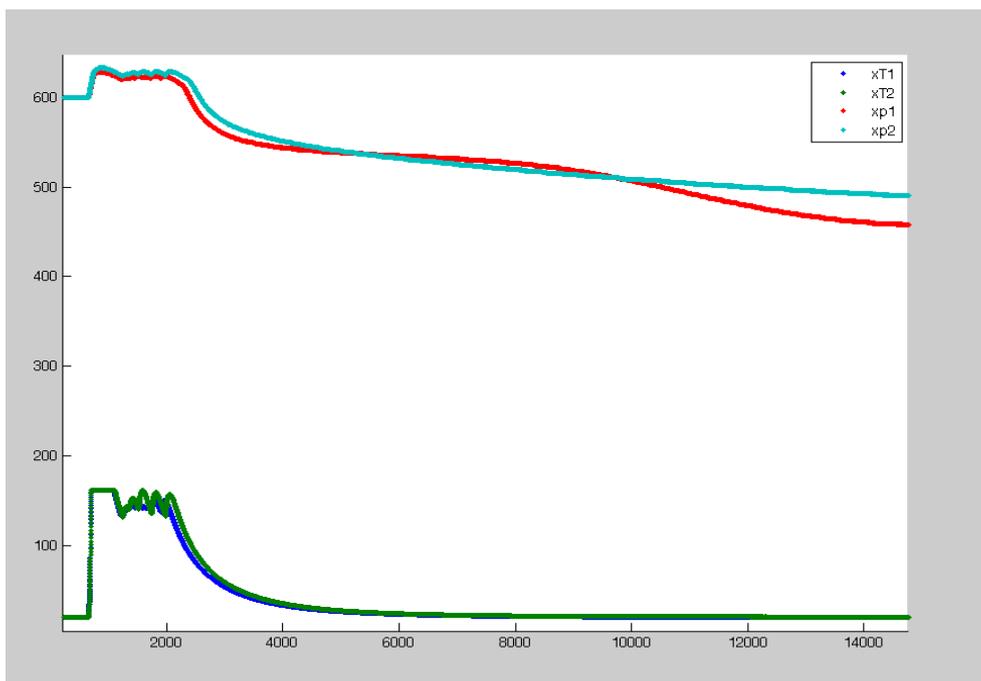


Figura 6.3.- Se muestran los registros de presión y temperatura obtenidos con la muestra Pd10 (capítulo 5, página 125) siguiendo a dos tratamientos de hidrogenación casi equivalentes. En las abscisas se muestra el tiempo en segundos y en las ordenadas, la presión (p) en milibar y la temperatura (T) en grados celsius.

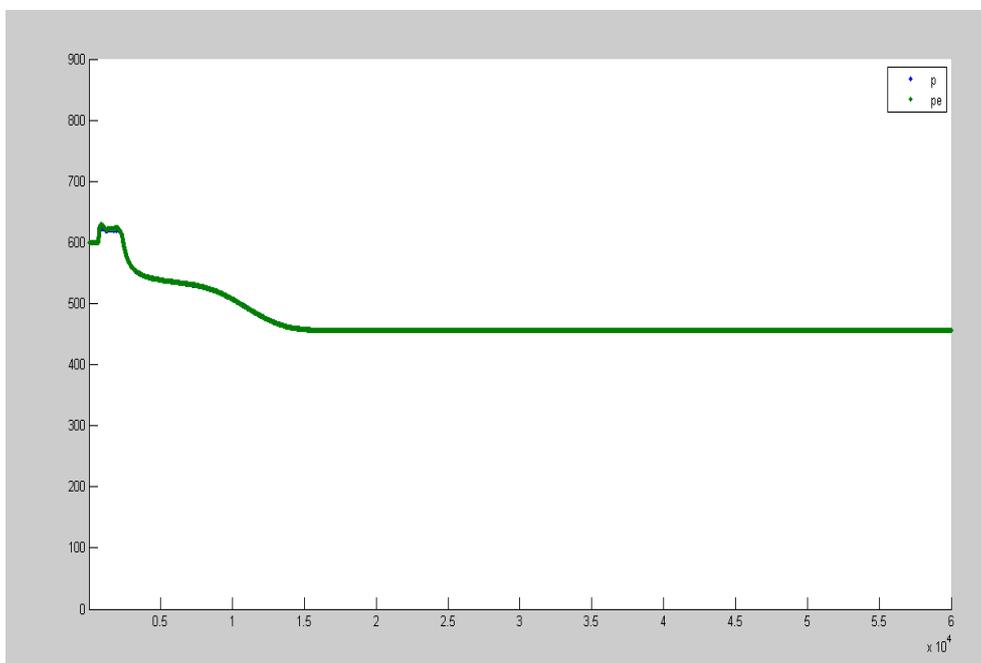


Figura 6.4.- Modelo (curva azul) para el ciclo de absorción de la muestra Pd10 de doble pendiente (curva verde) (Fig. 6.3) obtenido para el conjunto de datos "Datos 1" (Error = 0,1362) (Apéndice C).

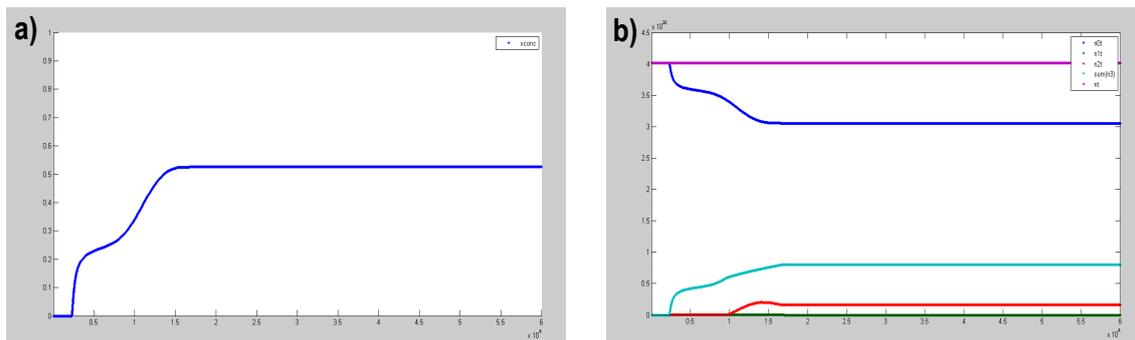


Figura. 6.5.- a) variación de la concentración  $x$  de hidrógeno absorbido calculada a partir de los datos obtenidos del análisis de la figura 6.3. b) número de moléculas de hidrógeno externos a la lámina (curva azul), y átomos absorbidos en la capa atómica superficial (curva verde), en la sub-superficie (curva roja), en el bulk de la semi-lámina (curva celeste) y número de átomos totales (curva magenta).

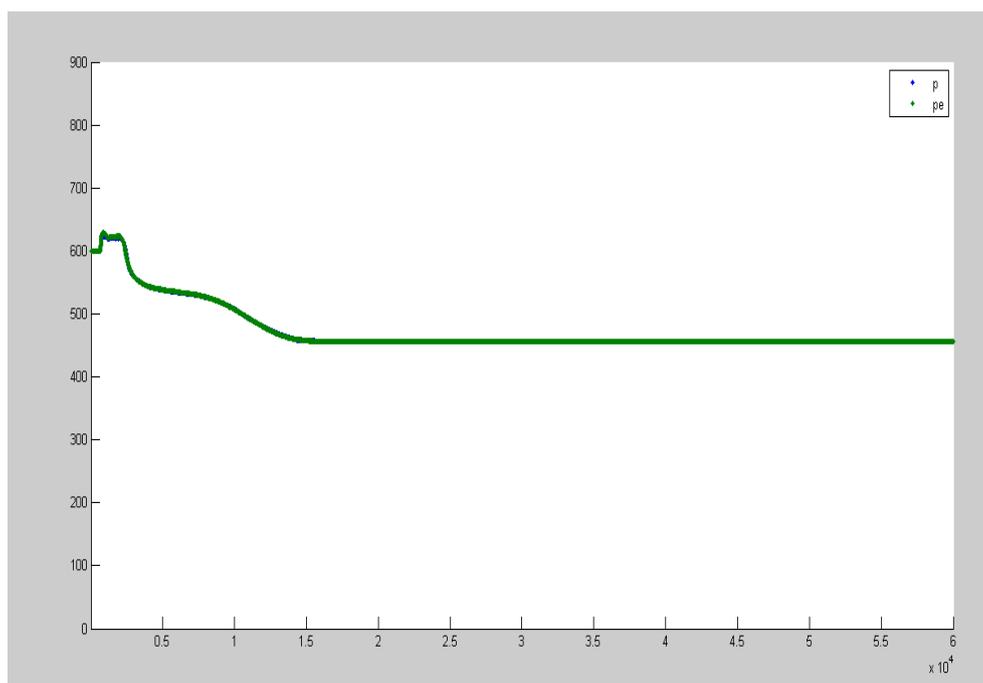


Figura 6.6.- Modelo (curva azul) para el ciclo de absorción de la muestra Pd10 de doble pendiente (curva verde) (Fig. 6.3) obtenido para el conjunto de datos "Datos 2" (Error = 0,5956) (Apéndice C).

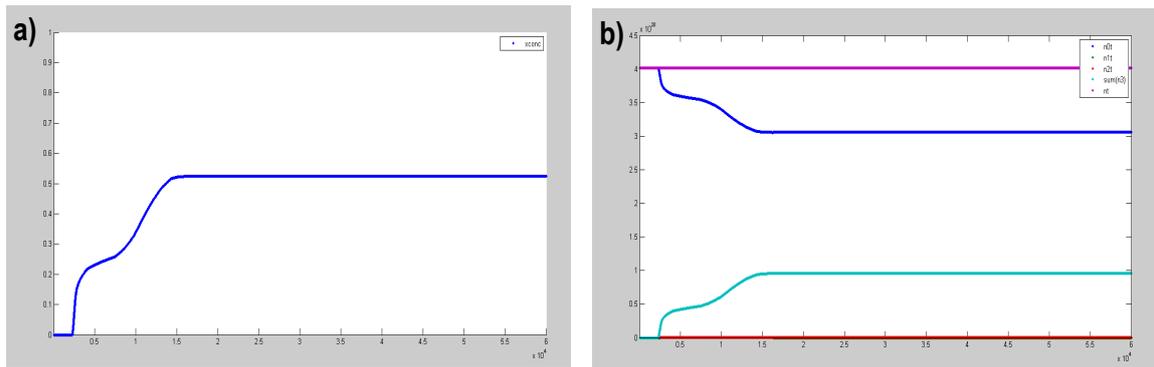


Figura 6.7.- a) variación de la concentración  $x$  de hidrógeno absorbido calculada a partir de los “datos 2” (Apéndice C). b) número de moléculas de hidrógeno externos a la lámina (curva azul) y átomos absorbidos en las capas atómicas superficiales (curva verde), en la subsuperficie (curva roja), en el bulk de la semi lámina (curva celeste) y número de átomos totales (curva magenta).

Comparando las figuras 6.4-5, con las figuras 6.6-7, se concluye que el análisis realizado no permite determinar en forma única las variables que se supone están determinando la cinética de absorción de hidrógeno:  $D_0$ ,  $\chi_1$  y  $\chi_2$ . Esto es, distintos conjuntos de datos dan lugar a la misma cinética de absorción. Esto era previsible ya que la determinación de la velocidad de absorción no permitiría conocer en forma unívoca la distribución de átomos de hidrógeno en la superficie, subsuperficie y bulk. Si comparamos los resultados mostrados en las figuras 6.5 b y 6.7 b, se concluye que el primer análisis considera esencialmente un incremento en los sitios subsuperficiales, manteniéndose constante  $D_0$ . En el segundo análisis, donde se admite una variación del coeficiente de difusión, la cinética también es dominada por el incremento de los sitios subsuperficiales.

En la Fig. 6.8 se muestra el cálculo realizado utilizando los datos obtenidos en el segundo tratamiento de la lámina Pd10.

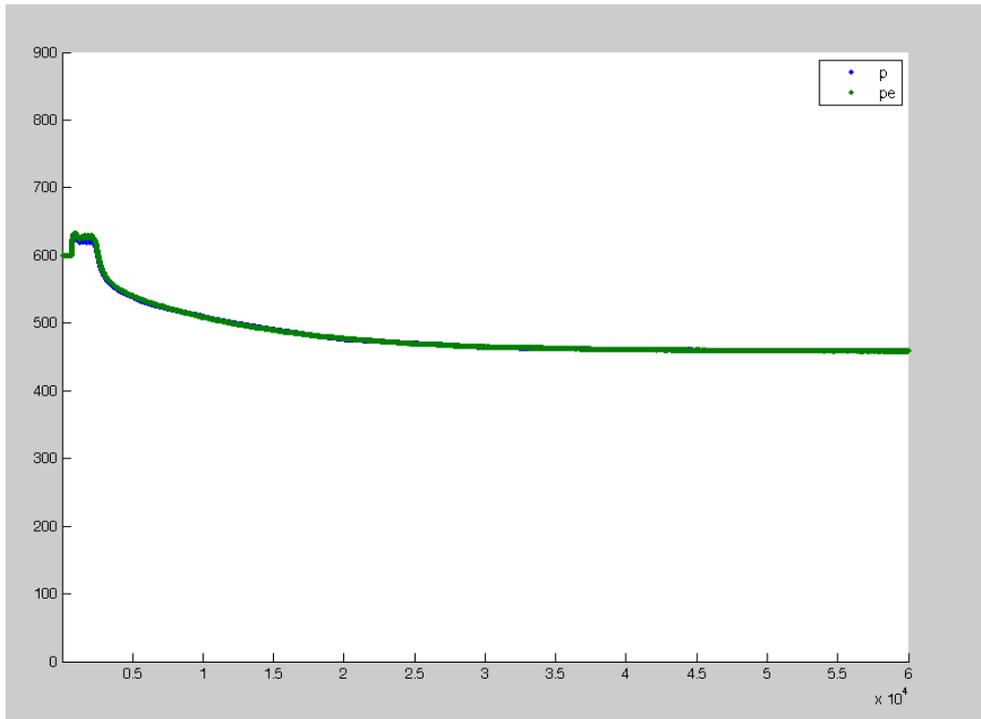


Figura 6.8.- Modelo (curva azul) para el ciclo de absorción de la muestra Pd10 con pendiente única (curva verde) (Fig. 6.3) obtenido para el conjunto de datos “Datos 3” (Apéndice C) (Error = 0,5540).

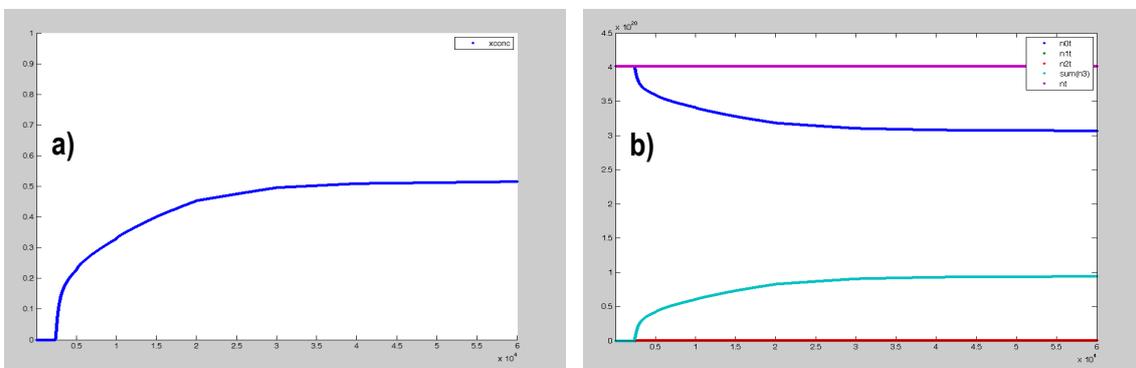


Fig. 6.9: a) variación de la concentración  $x$  de hidrógeno absorbido calculada a partir de los “datos 3” (Apéndice C). b) número de moléculas de hidrógeno totales (curva violeta) y externas a la lámina (curva azul), átomos absorbidos en la capa atómica superficial (curva verde), átomos absorbidos en la sub- superficie (curva roja), en el bulk de la semi lámina (curva celeste) y número de átomos totales (curva magenta).

En este caso, los resultados experimentales pueden ser descriptos con ligeras modificaciones subsuperficiales y con un decrecimiento de  $D_0$ .

### 6.3. Resultados numéricos del Modelo de Auer – Grabke Extendido

En esta sección se muestra una aplicación del modelo AGE para parametrizar los resultados experimentales de ciclos de absorción–desorción.

Consideremos el caso de los ciclos presentados en el capítulo 5 (página 122), que se reproducen en la Fig. 6.10.

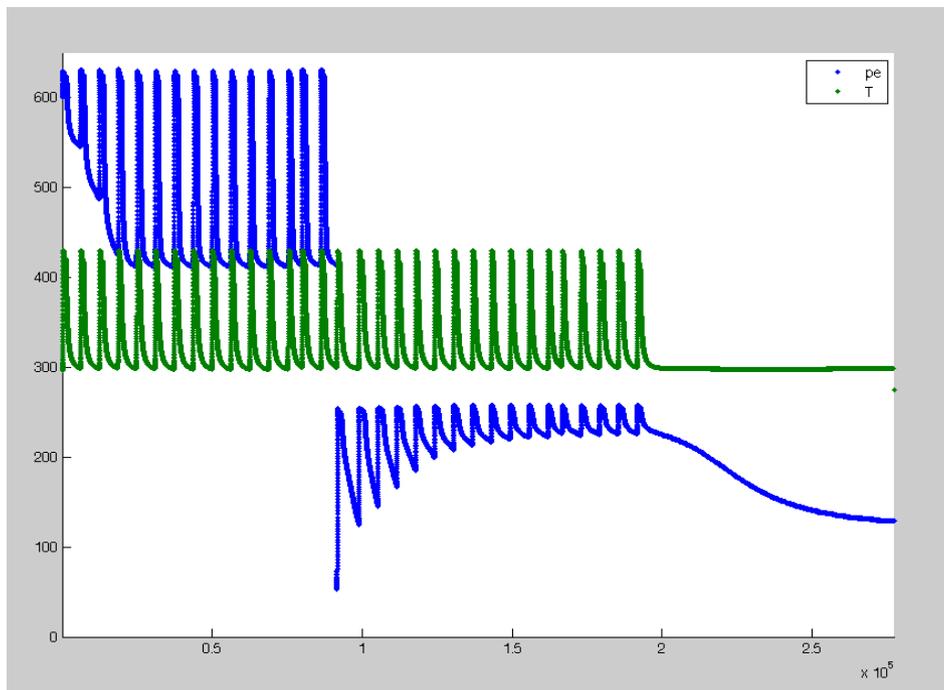


Figura 6.10.- Ciclos de absorción-desorción, con reducción de presión intermedia. Se muestran la presión del gas, medida en milibares (curva azul) y la temperatura del metal en grados K (curva verde).

Para aplicar el método AGE, la temperatura del metal se utiliza solo para extrapolar la temperatura media del gas y ésta a la vez se utiliza solo para vincular el número de moles de hidrógeno fuera del metal con la presión del gas. Como ya se ha mencionado, en esta aproximación se ignora la existencia de energías de activación para la desorción y para la

difusión, que si bien no es tenida explícitamente en cuenta en el modelo, tiene incidencia en las constantes  $K$  y  $k'$ .

Aplicando el método AGE en su forma iterativa, utilizando una tríada de valores de las constantes  $k$  para cada ciclo (Datos 4, Apéndice C), se puede reproducir muy bien todo el proceso, como se muestra en la Fig. 6.11.

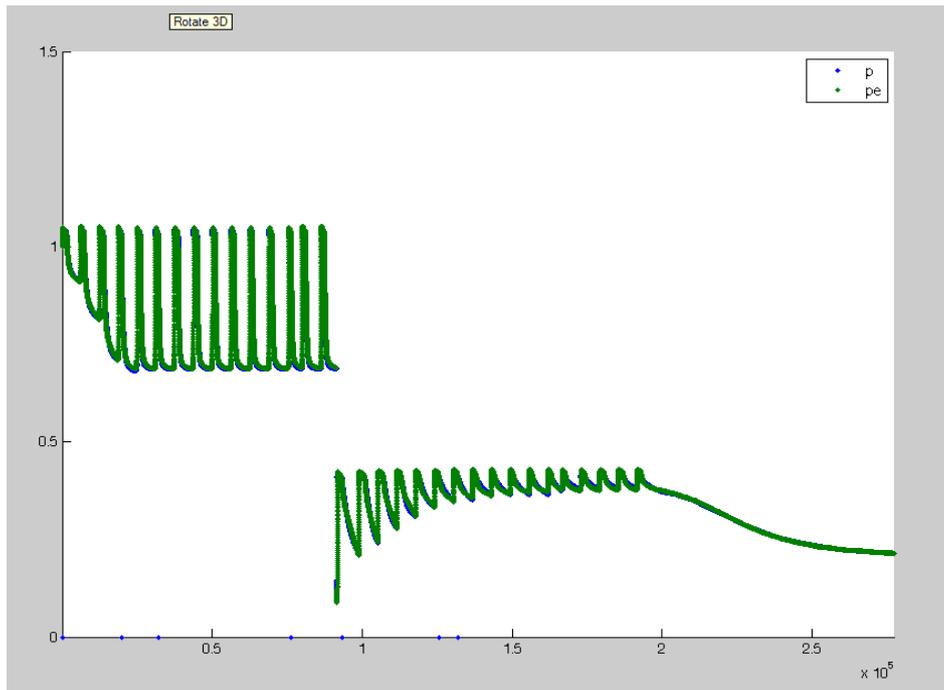


Figura 6.11.- Se muestran superpuestas las curvas de presión experimental (curva verde) con la presión esperada con el modelo AGE (curva azul)

Si se hace un “zoom” de la figura se observarían discrepancias sistemáticas, pero eso se explica ya que se espera una dependencia de los parámetros del modelo con la temperatura. De todas maneras los defectos del diseño experimental y del modelo persisten. Si en el ciclo 16, después de la bajada de presión, usando los Datos 4, se intercalan los roles de las constantes  $k'$  y  $K$ , el resultado de la “representación” es visualmente el mismo y de hecho puede mejorarse muchísimo más modificando un tanto los valores. Esto indica que el modelo puede refinarse, utilizando tres constantes, operando en forma no correlacionada.

En conclusión, ambos modelos, RD y AGE, permiten aproximarse muy bien a los resultados experimentales, utilizando tres variables, en relación con la absorción, la desorción y la difusión. Para atribuirles un valor único a estas variables, se requiere aumentar y mejorar las mediciones de presión y temperatura, observando absorción y desorción isotérmica.

## 6.4. Referencias

- [1] Mavrikakis M., Schwank J.W., Gland J.L. *A mean field modeling study of the interaction between hydrogen and a palladium (110) single crystal*. Journal of Chemical Physics 105, 8398-8403, (1996).
  
- [2] Auer W. and Grabke H.J. *The Kinetics of Hydrogen Adsorption in Palladium ( $\alpha$  and  $\beta$  phase ) and Palladium Silver-Alloys*. Beichte de Bunsen-Gesellschaft Bd. 78, Nr. 1, 58-67, (1974).

## Capítulo 7

### Conclusiones

En este trabajo de Tesis, con el interés de analizar el posible deterioro de los materiales constituyentes de un motor de combustión interna expuestos a la combustión de hidrógeno, se llevaron a cabo dos tipos de estudios relacionados con la absorción de hidrógeno en diversos materiales. En este sentido, se modificó un motor adaptado para su funcionamiento con los tres combustibles: nafta, GNC y GNC-H y con la facilidad de insertar muestras de los materiales de interés en la cámara de combustión.

En forma simultánea se estudió la exposición de los materiales mencionados a tratamientos térmicos en atmósfera de hidrógeno en un sistema de laboratorio construido ex profeso.

Los materiales investigados fueron muestras obtenidas de las piezas constituyentes del motor, a saber, pistón, aros y válvulas. También se utilizaron láminas de paladio (material cuya avidéz por el hidrógeno es bien conocida) para constatar que el hidrógeno del combustible tuviera chance de interactuar con las muestras metálicas antes de su combustión.

La exposición de las muestras piezas del motor (aro, pistón y válvulas) a la mezcla de gases en el motor no produjo absorción de hidrógeno, tal como fue reportado por los resultados obtenidos a través de las técnicas de difracción de Rayos X y aniquilación de positrones.

Las piezas del motor tampoco absorbieron hidrógeno al ser sometidas a tratamientos de hidrogenación en el sistema de laboratorio, lo que fue corroborado por PALS.

En el caso de las láminas de paladio sometidas al funcionamiento del sistema motor se observó una modificación en los difractogramas de rayos X que fue atribuida a un cambio en la textura de las láminas. En cambio, las medidas PALS no registraron variación alguna en la vida media del positrón. Esto demuestra que el tratamiento de las láminas de paladio en el seno del motor sólo produjo alteraciones superficiales.

Por otro lado, se emprendió una investigación *exhaustiva* de la cinética en láminas de Pd en el sistema de laboratorio. En primer lugar, se determinó la concentración de H absorbido en cada exposición a la vez que resultados obtenidos por las diferentes técnicas de análisis fueron sensibles a la absorción.

En el rango de presiones iniciales estudiado en este trabajo, la absorción tiene lugar a una temperatura entorno de 100 °C verificándose una concentración máxima de H en Pd de  $x=0,6$ .

En el caso de tratamientos realizados sobre las mismas láminas e iguales condiciones de presión inicial no siempre los resultados fueron reproducibles. Sin embargo, a través de distintas situaciones experimentales se ha podido llegar a un modelo general que puede explicar cada uno de los resultados obtenidos.

Se comprobó que la velocidad de absorción es afectada tanto por el tiempo transcurrido de exposición a la atmósfera de laboratorio entre los procesos de homogenización e hidrogenización como por el tiempo de permanencia a la presión de trabajo por sobre la temperatura crítica, incluso en aquellos casos donde éstos tiempos fueron iguales se observó un

cambio brusco en la cinética de hidrogenación entorno a  $x=0,25$ , sugiriendo su relación con la descomposición espinodal de la solución sólida  $\alpha+\beta$ .

En ambos sistemas (motor y laboratorio) se observó mediante XRD una modificación en la textura de las láminas, conduciendo a una policristalinización del  $\text{PdH}_x$  a medida que aumenta la concentración.

Los resultados de las medidas PALS y PAC sobre las láminas hidrogenadas mostraron un aumento progresivo de los parámetros característicos en cada caso, es decir, vida media y distribución cuadrupolar con la concentración de hidrógeno.

Los análisis de SEM y metalografía mostraron que los tratamientos de hidrogenación producen un aumento en las imperfecciones de la superficie respecto del material de partida. Los bordes de grano se ensanchan, aparecen microcavidades, dislocaciones, etc. Asimismo, se observó un incremento importante en la dureza de las láminas como consecuencia de la incorporación de hidrógeno.

En los estudios de la cinética de absorción y desorción de hidrógeno en láminas de paladio sometidas a tratamientos térmicos cíclicos en el sistema de laboratorio, se observó la existencia de un transitorio que se incrementa al reducir el tiempo de cada tratamiento,  $t_e$ . La concentración de H absorbida en el estado estacionario final depende del número de ciclos y no de la duración de cada uno. La presencia o no de transitorios, tanto en los procesos cíclicos de absorción como en los de desorción está directamente relacionada con diversos parámetros tales como presión inicial del gas (mayor bombardeo de átomos sobre la superficie), número de tratamientos a una presión determinada, tiempo de exposición al aire entre ciclos.

Todos los resultados de los experimentos realizados pueden ser explicados mediante las siguientes conclusiones.

La cinética de absorción es afectada por la historia previa de la lámina.

La contaminación juega un rol importante en la determinación de la superficie activa de las muestras demostrando que el tratamiento de homogenización es fundamental para su remoción. Por otra parte, el tiempo transcurrido entre el tratamiento de homogenización y la posterior hidrogenación juega un papel relevante. A su vez, la interacción del gas con la superficie introduce modificaciones en la misma contribuyendo al incremento de la superficie activa. El tiempo de exposición al gas por encima de la temperatura crítica está vinculado a la eliminación de posibles contaminantes y a la modificación cristalográfica y generación de defectos en la superficie (relacionado a la apertura de canales de difusión). El tratamiento de homogenización no siempre borra memoria de hidrogenaciones previas. Efectivamente, cuando la concentración de hidrógeno absorbido alcanza valores cercanos a 0,6; los defectos generados por la descomposición del hidruro no se remueven por dicho tratamiento. Sin embargo, en aquellos casos donde se reduce la presión del gas la superficie activa va disminuyendo con los ciclos de deshidrogenación ya que ocurre una reconstrucción de la superficie, asistida por la interacción con el hidrógeno.

Dependiendo del progreso de la absorción, puede tener lugar la transición de fase espinodal que resulta en un cambio notable de la velocidad de absorción.

Por último, se desarrollaron dos modelos teóricos simples para interpretar la cinética de absorción en el sistema H-Pd. Por un lado, el modelo simple de Reacción-Difusión (RD) basado en el acoplamiento sistemático entre los procesos cinéticos superficiales y la difusión del hidrógeno en el bulk en una lámina de Pd. El análisis realizado puede parecer excesivo con respecto a los datos experimentales disponibles donde sólo se tiene información de la velocidad de absorción del H en el metal. Sin embargo, el modelo podría ser de mayor utilidad en la interpretación de datos de absorción y desorción isotérmicos. En segundo lugar, se aplicó el modelo de Auer y Grabke, desarrollado para observar procesos a T y P constantes,

extendiendolo al caso donde la presión depende de la absorción del gas. Las variables del modelo (AGE),  $k$ ,  $k'$  y  $K$ , están relacionadas con los procesos de absorción y desorción y no explícitamente con la difusión en el bulk del material. En este modelo aunque se ignora la dependencia de estas variables con la temperatura, permite arribar a una solución analítica del problema. Las discrepancias observadas entre el modelo y los resultados experimentales podrían ser subsanadas estudiando procesos isotérmicos.

Ambos modelos, RD y AGE, permiten aproximarse muy bien a los resultados experimentales, utilizando tres variables, en relación con la absorción, la desorción y la difusión. Para atribuirles un valor único a estas variables, se requiere aumentar y mejorar las mediciones de presión y temperatura, observando absorción y desorción isotérmica.

## Apéndice A

### Solución a la Ecuación de Difusión para el caso de una lámina plana

Aquí se establecerá la solución analítica de la ecuación de difusión para el caso de una lámina plana de espesor finito, para el caso de concentración superficial constante.

El caso de concentración superficial variable, no admite solución analítica y será resuelto en forma numérica. Este método, aplicado al caso de concentración superficial, constante será contrastado con el resultado analítico.

#### Solución analítica

Aquí se establecerá la solución analítica de la ecuación de difusión para el caso de una lámina plana, con las siguientes condiciones, inicial y de contorno:

$$C(-l, t) = C(l, t) = C_0$$

$$C(z, 0) = 0 \quad \text{para } -l < z < l$$

La ecuación de difusión para el caso de interés es:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \quad (\text{A.1})$$

Planteamos una posible solución considerando el producto de las funciones espacial  $X(x)$  y temporal  $T(t)$

$$C(z, t) = Z(z)T(t) \quad (\text{A.2})$$

Reemplazando la expresión anterior en la ecuación de difusión (A.1) tenemos,

$$\frac{1}{DT} \frac{dT}{dt} = \frac{1}{Z} \frac{d^2 Z}{dz^2} \quad (\text{A.3})$$

Simplificamos la ecuación (A.3) de tal manera que en el lado izquierdo quede la expresión dependiente del tiempo, y en el lado derecho la expresión dependiente de la variable espacial. Entonces ambos términos deben permanecer constantes. Y se igualan a una misma constante, la cual por conveniencia algebraica es elegida como  $-\lambda^2$  :

Se obtienen así dos ecuaciones diferenciales lineales ordinarias: la ecuación para  $T(t)$  es de primer orden, y la ecuación para  $Z(z)$  es de segundo orden. Las soluciones de estas ecuaciones son conocidas:

$$T(t) = T_0 e^{-\lambda^2 D t} \quad (\text{A.5})$$

y

$$Z(z) = A \operatorname{sen}(\lambda z) + B \cos(\lambda z) \quad (\text{A.6})$$

Donde  $T_0$ ,  $A$  y  $B$  son constantes. Dada la simetría del problema, buscaremos la solución para  $0 < z < l$  , introduciendo la nueva condición de contorno:

$$\frac{\partial C(0,t)}{\partial z} = 0 \text{ , que se satisface para soluciones } Z(z) \text{ pares. Luego: } A = 0$$

Para satisfacer la condición de contorno  $C(0,t) = C_0$ ,  $Z(l) = C_0$  , se debe considerar que para

$\lambda = 0$ ,  $Z(z) = C_0$  y que los valores no nulos de  $\lambda$  deben satisfacer:

$$l\lambda = (2j+1)\pi/2 \text{ , para } j=0,1,2,\dots$$

La solución de la ecuación A.1 sería

$$C(z,t) = \left\{ C_0 + \sum_{j=0}^{\infty} B_j \cos \left[ (2j+1) \frac{\pi z}{2l} \right] \right\} e^{-\frac{(2j+1)^2 \pi^2}{4l^2} D t} \quad (\text{A.9})$$

Donde los coeficientes  $B_j$  deben ajustarse para satisfacer la condición inicial

$$C(z,t) = 0 = C_0 + \sum_{j=0}^{\infty} B_j \cos \left[ (2j+1) \frac{\pi z}{2l} \right]$$

Multiplicando por  $\cos \left[ (2j+1) \frac{\pi z}{2l} \right]$  a ambos lados de la ecuación anterior, e integrando en el intervalo de 0 a  $l$ .

$$C_0 \int_0^l \cos \left[ (2j+1) \frac{\pi z}{2l} \right] dz = -B_j \int_0^l \cos^2 \left[ (2j+1) \frac{\pi z}{2l} \right] dz \quad (\text{A.11})$$

$$\int_0^l \cos(n\pi z) \cos(m\pi z) dz = 0 \quad \text{si } n \neq m$$

Resolviendo la integral del lado derecho de la ecuación (A.11),

$$-B_j \int_0^l \cos^2 \left[ (2j+1) \frac{\pi z}{2l} \right] dz = -B_j \frac{l}{2} \quad (\text{A.12})$$

Ahora resolveremos la integral del lado izquierdo de la ecuación (A.11)

$$C_0 \int_0^l \cos \left[ (2j+1) \frac{\pi z}{2l} \right] dz = C_0 \frac{2l}{(2j+1)\pi} (-1)^j \quad (\text{A.13})$$

Igualando los resultados de las integrales (A.12) y (A.13) tenemos,

$$C_0 \frac{2l}{(2j+1)\pi} (-1)^j = -B_j \frac{l}{2}$$

Despejando  $B_j$  y reemplazando en la expresión A.9, tenemos finalmente

$$C(z,t) = C_0 \left[ 1 - \sum_{j=0}^{\infty} \frac{4(-1)^j}{(2j+1)\pi} \cos \left[ (2j+1) \frac{\pi z}{2l} \right] e^{-\frac{(2j+1)^2 \pi^2}{4l^2} Dt} \right] \quad (\text{A.14})$$

## Apéndice B

### Método numérico (cajitas)

Como no se puede resolver analíticamente la ecuación de difusión cuando la presión del gas sobre la superficie de la lámina varía con el tiempo de manera no conocida *a priori* desarrollamos un método aproximado que consiste en tratar la lámina, considerando la mitad de su espesor, y dividiéndola en N partes iguales, como se muestra en la siguiente figura:

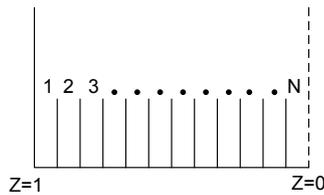
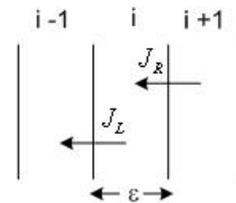


Figura B1: División del semiespesor de la lámina metálica en N particiones ( $i = 1, 2, 3, \dots, N$ ).

Llamando  $x_i(t)$  a la concentración de átomos de hidrógeno en la partición  $i$ , se pueden definir los flujos de átomos desde las particiones vecinas,  $J_L$  y  $J_R$ , como:

$$\begin{cases} J_R(i) = \frac{x_{i+1} - x_i}{\varepsilon} & ; \quad J_R(N) = 0 \\ J_L(i) = \frac{x_i - x_{i-1}}{\varepsilon} & ; \quad J_L(1) \text{ a definir.} \end{cases}$$



$\varepsilon = L/N$  es la longitud de cada partición

La evolución con el tiempo de la concentración en cada partición se puede aproximar por:

$$x_i(t + \Delta t) = x_i(t) + \frac{D(J_R(i) - J_L(i)) \cdot \Delta t}{\varepsilon}$$

Los valores  $x_i(t)$  pueden compararse, en el caso de presión exterior constante, con los valores  $x_s(z_i, t)$  calculados utilizando la expresión (A.14), en las posiciones  $z_i$ :

$$z_i = 1 - \varepsilon \left( i - \frac{1}{2} \right) / L$$

Así,

$$x_s(z,t) = x_s(1)[1 - S(z,t)]$$

$$S(z,t) = \sum_{j=1}^{\infty} \frac{4(-1)^j}{(2j+1)\pi} \cos((2j+1)\pi z) e^{-\frac{(2j+1)^2 \pi^2 D}{4L^2} t}$$

sumando términos de la serie  $S(z,t)$  hasta que los términos se mantuvieran, en valor absoluto, menores que  $10^{-6}$  durante un número prefijado de veces consecutivas (5 veces fue en general suficiente).

## Comparación del resultado analítico con el cálculo de las particiones

Considerando una lámina de Pd de semi espesor  $L = 0,05$  cm; expuesta a una presión constante de hidrógeno, con la superficie con una concentración constante de gas absorbido, tal que en  $t = 0$  la concentración de átomos de hidrógeno en el "bulk" es cero. Asumiendo una constante de difusión  $D = 2,26 \cdot 10^{-6}$  cm<sup>2</sup>/s (correspondiente a una temperatura del metal de 373 K) y normalizando las concentraciones al valor en la superficie, al cabo de un tiempo de difusión de 300 s se obtienen los siguientes perfiles de concentración en el *bulk*.

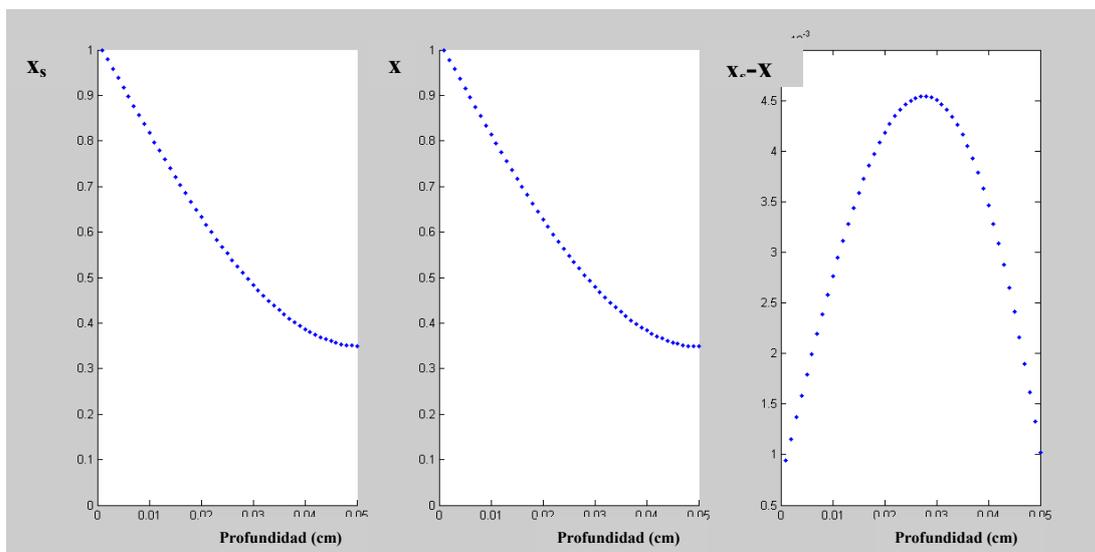


Figura B2: a)  $x_s$ , b)  $x$ , calculada con  $N = 50$  y  $\Delta t = 1$  s, c) Diferencia entre  $x_s$  y  $x$ .

Como se puede apreciar los dos métodos conducen a resultados muy similares. Ya que ambos tratamientos satisfacen las condiciones de contorno en los extremos de la región, las diferencias se acentúan hacia el centro de la “semi-lámina”. Las diferencias pueden reducirse, aumentando el número  $N$  de particiones y/o disminuyendo el tiempo  $\Delta t$ . Todo a expensas del tiempo de cálculo  $\tau_c$  (aproximadamente proporcional a  $N$  e inversamente proporcional a  $\Delta t$ ). En la siguiente figura se muestran resultados de cálculos variando estos parámetros.

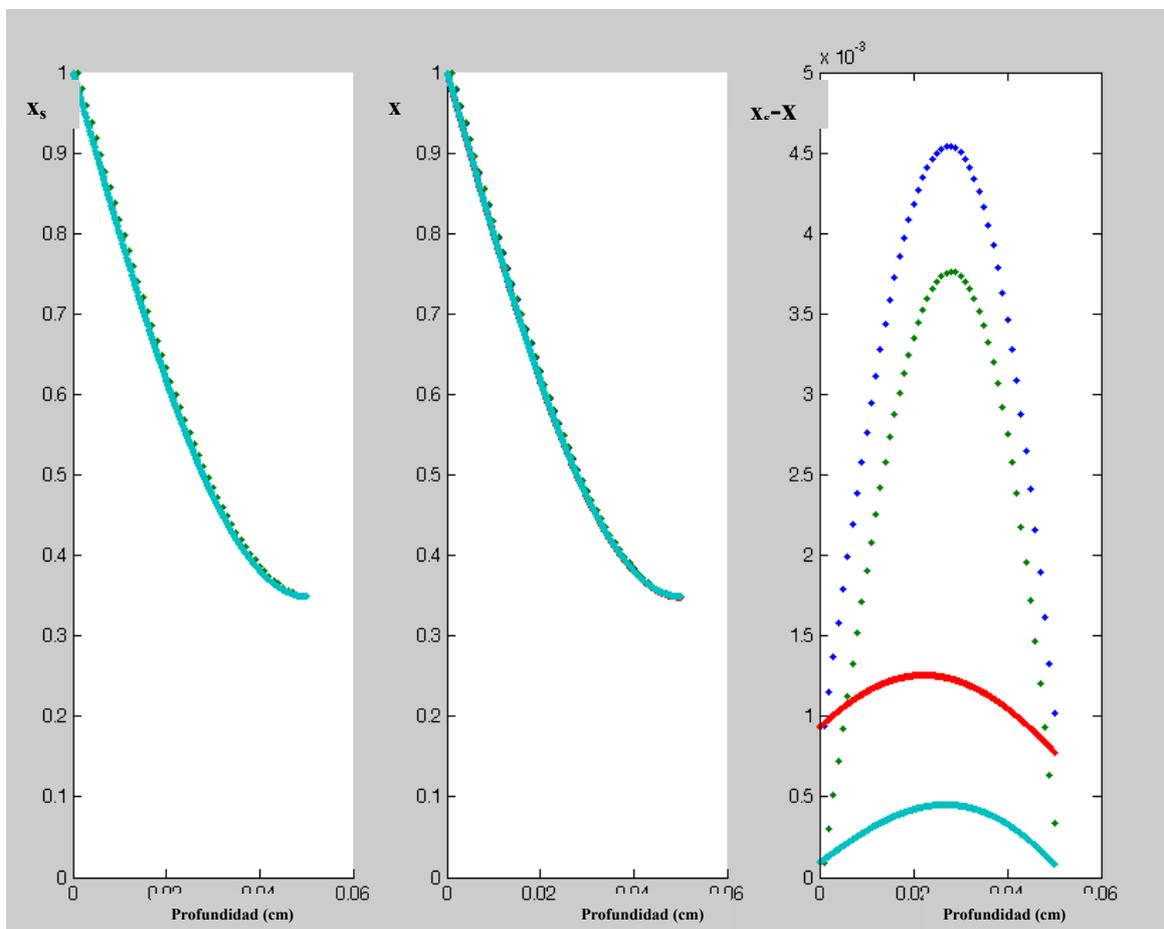


Figura B3: Resultados de cálculos para distintos valores de  $N$  y  $\Delta t$ .

Azul:  $N = 50$ ,  $\Delta t = 1s$ ,  $\tau_c = 2 s$ ; Verde:  $N = 50$ ,  $\Delta t = 0.1s$ ,  $\tau_c = 18 s$ ;

Rojo:  $N = 500$ ,  $\Delta t = 1s$ ,  $\tau_c = 20s$ ; Celeste:  $N = 500$ ,  $\Delta t = 0.1s$ ,  $\tau_c = 200 s$ .

## Apéndice C

Aquí se detallan los datos utilizados en el capítulo seis para reproducir los resultados experimentales.

### Datos 1

Parámetros  $\chi_{1s}$ ,  $\chi_{2s}$ ,  $D_0$  y tiempo  $t$  donde se asume su modificación.

t (segundos)	$\chi_{1s}$ (sitios /cm <sup>2</sup> )	$\chi_{2s}$ (sitios /cm <sup>2</sup> )	$D_0$ (cm <sup>2</sup> /s)
1	1.8e16	5e16	0.00165
2500	1.8e16	3.9e16	0.00165
3000	1.8e16	3.9e16	0.00165
3300	1.8e16;	2.1e16	0.00165
4000	.9e16	.9e16	0.00165
4700	.7e16	.7e16	0.00165
5500	.5e16	.5e16	0.00165
6300	.7e16	.7e16	0.00165
7500	1.e16	1.e16	0.00165
7800	1.3e16	1.3e16	0.00165
8100	1.6e16	2.3e16	0.00165
8800	1.8e16	4e16	0.00165
9100	1.8e16	9e16	0.00165
9400	1.8e16	2.5e17	0.00165
9600	1.8e16	4.6e17	0.00165
9700	1.8e16	8.7e17	0.00165
9800	1.8e16	1.5e18	0.00165
9900	1.8e16	2.5e18	0.00165
10100	1.8e16	4e18	0.00165
10200	1.8e16	5e18	0.00165
10300	1.8e16	6e18	0.00165
10550	1.8e16	8e18	0.00165
10700	1.8e16	9e18	0.00165
10850	1.8e16	1.2e19	0.00165
11100	1.8e16	1.4e19	0.00165
11360	1.8e16	1.6e19	0.00165
11800	1.8e16	1.9e19	0.00165
12100	1.8e16	2.1e19	0.00165
12500	1.8e16	2.25e19	0.00165
13200	1.8e16	2.35e19	0.00165
13800	1.8e16	2.35e19	0.00165
14000	1.8e16	2.2e19	0.00165
14600	1.8e16	2.1e19	0.00165
15247	1.8e16	1.7e19	0.00165
15837	1.8e16	1.7e19	0.00165
16800	1.8e16	1.6e19	0.00165
17000	-	-	0.0000

**Datos 2**

<b>t (segundos)</b>	<b><math>\chi_{1s}</math> (sitios /cm<sup>2</sup>)</b>	<b><math>\chi_{2s}</math> (sitios /cm<sup>2</sup>)</b>	<b>D<sub>0</sub> (cm<sup>2</sup>/s)</b>
1	1.6e16	1.e17	.0012
4000	1.6e16	1.e17	.00065
7300	1.6e16	1.e17	.0018
8300	1.6e16	2.2e17	.003
9300	1.6e16	7.e17	.003
9800	3.2e16	1.5e18	.005
10300	1e17	1.e18	.006
11300	1e17	1.e18	.006
12300	9e16	9e17	.006
13000	7e16	7e17	.004
14300	6e16	5e17	.001
15300	3e16	4e17	.0003
16300	1.5e16	4e17	.0000
20000	1.5e16	4e17	.0000
40000	1.5e16	4e17	.0000
65000	1.5e16	4e17	.0000

**Datos 3**

<b>t (segundos)</b>	<b><math>\chi_{1s}</math> (sitios /cm<sup>2</sup>)</b>	<b><math>\chi_{2s}</math> (sitios /cm<sup>2</sup>)</b>	<b>D<sub>0</sub> (cm<sup>2</sup>/s)</b>
1	1.5e16	2.5e16	.0014
5000	1.5e16	7e16	.0014
10000	1.5e16	4e17	.0014
15000	1.5e16	4e17	.0013
20000	1.5e16	4e17	.0006
30000	1.5e16	4e17	.0002
40000	1.5e16	4e17	.00005
65000	1.5e16	4e17	.00005

#### Datos 4

Aquí se detallan los valores utilizados para las constantes  $k$ ,  $k'$ ,  $K$  para reproducir aproximadamente la presión en cada ciclo del experimento del capítulo 5 (Fig.5.35).  $t$  es el tiempo donde se asume la modificación de los parámetros.

Ciclo	t(s)	k(s <sup>-1</sup> )	k' (s <sup>-1</sup> )	K
1	68	.8e-3	3e-4	300
2	4722	1.3e-3	3e-4	100
3	9781	1.7e-3	3e-4	45
4	14654	1.8e-3	6.e-4	20
5	19796	2.e-3	14.e-4	10
6	24918	2.e-3	14.e-4	10
7	30347	2.e-3	14.e-4	10
8	35583	2.e-3	14.e-4	10
9	40780	2.e-3	14.e-4	10
10	46185	2.e-3	14.e-4	10
11	51621	2.e-3	14.e-4	10
12	57303	2.e-3	14.e-4	10
13	62799	2.e-3	14.e-4	10
14	66511	2.e-3	14.e-4	10
15	71641	2.e-3	14.e-4	10
16	75953	1.5e-4	2.5	2.5e-4
17	81682	1.5e-4	3.	2.5e-4
18	86037	1.2e-4	6.	2.5e-4
19	90497	1.1e-4	15	2.4e-4
20	95204	.6e-4	25	1.3e-4
21	100175	.4e-4	29	1.3e-4
22	104978	.4e-4	29.5	1.3e-4
23	109693	.25e-4	29	1.3e-4
24	114651	.25e-4	29	1.3e-4
25	119642	.25e-4	29	1.3e-4
26	124652	.25e-4	29	1.3e-4
27	129793	.25e-4	29	1.3e-4
28	133169	.15e-4	29	1.3e-4
29	138192	.15e-4	29	1.3e-4
30	142969	.15e-4	29	1.3e-4
31	147477	.15e-4	29	1.3e-4
32	151942	.15e-4	29	1.3e-4
	204000	.7e-5	.2	3e-4
	210000	.12e-4	.2	3e-4
	221000	.145e-4	.2	3e-4
	240000	.13e-4	.2	3e-4
	260000	.115e-4	.2	3e-4

## AGRADECIMIENTOS

Lo primero que nada ante un trabajo de esta envergadura son los agradecimientos, ya que sin el apoyo de muchas personas que intervinieron de algún modo, e instituciones, no se hubiera podido concretar este trabajo.

Agradezco con mucho afecto a mi director Dr. Alberto Pasquevich, ya que con su decisión al elegirme como becario doctoral no hubiera llegado a la Argentina, por la formación brindada y apoyo durante la carrera doctoral, a mi co-directora Dra. Laura Damonte, siempre estuvo dispuesta a resolver mis dudas, su criterio al evaluar los distintos resultados obtenidos en la tesis.

Agradezco la financiación de este trabajo brindada por la Agencia Nacional de Producción Científica y Tecnológica (ANPCyT) y el Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), que me becaron durante casi toda mi carrera de doctoral. Además, agradezco al Instituto de Física La Plata (IFLP) por permitirme desarrollar el trabajo doctoral y al Instituto Nacional de Tecnología Industrial (INTI), por permitirme culminar el presente trabajo al cederme permisos durante las horas de trabajo.

Al Dr. Ángel Bustamante, docente e investigador de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos (Perú), siempre me brindó su apoyo, y fue un artífice en mi desarrollo académico y profesional.

Al Ing. José Muriel, quien con su perseverancia y el apoyo de sus colaboradores (Nicolás y, Mauro) hicieron realidad de poner en funcionamiento el motor usando la mezcla de metano e hidrógeno.

Al Ing. Ricardo Gregorutti, que me ayudaron con los análisis de dureza y metalografía de las piezas del motor.

Al Lic. Fernando Konrblit, quien es una excelente persona, y me ayudo a concretar las últimas medidas de las distintas muestras, coordinando con los diferentes centros de investigación del INTI. A los Centros de Física-Metrología, Mecánica y Química, del Instituto Nacional de Tecnología Industrial-INTI, en especial a Javier Pouton, Carlos Serpi, Laura, y Gisella, que me apoyaron con los ensayos de dureza, los análisis metalográficos, químicos y SEM-EDAX. No puedo dejar de mencionar a Gustavo Pasquevich por el apoyo en el desarrollo de los programas de los modelos cinéticos. Por último a Miguel Cabarcas (el parcelo), una maravillosa persona, quien me soporto los primeros años en La Plata, y con quien compartí largas charlas. A Emiliano Muñoz un buen amigo, y siempre estaba dispuesto a ayudarme.