

PMM/T - 31/96
IT/T - 11/96



INSTITUTO DE
TECNOLOGIA

PROF. JORGE A. SABATO

UNIVERSIDAD NACIONAL
DE GENERAL SAN MARTIN
COMISION NACIONAL
DE ENERGIA ATOMICA

MAESTRIA EN
CIENCIA Y
TECNOLOGIA
DE MATERIALES

ESTUDIO DE LA PERMEACION DE HIDROGENO EN HIERRO PURO POR ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUIMICA

Eduardo Ariel Crespo

UNIVERSIDAD NACIONAL DE GENERAL SAN MARTIN

INSTITUTO DE TECNOLOGIA

**Estudio de la permeación de hidrógeno en hierro puro por
espectroscopía de impedancia electroquímica ^(*)**

por Lic. Eduardo Ariel Crespo

Director

**Dr. Ricardo Mario Carranza
Dr. Juan Ramón Collet Lacoste**

^(*) Tesis para optar por el título de Magister en Ciencia y Tecnología de Materiales

República Argentina

1996

A Marita
A mi Madre

Agradecimientos

Este trabajo fue realizado en la Unidad de Actividad Materiales, en el Grupo de Cinética Electroquímica, del Centro Atómico Constituyentes de la Comisión Nacional de Energía Atómica, dirigido por el Dr. José R. Galvele.

Quiero agradecer a los jurados de esta tesis, Ing. Silvia Real, Dr. Roberto Pasianot y Dr. José Ovejero García, por sus valiosos aportes.

Quiero expresar mi agradecimiento y admiración a mis directores de tesis, los Dres. Ricardo Mario Carranza y Juan Ramón Collet Lacoste.

Agradezco también a las autoridades del Instituto de Tecnología que me permitieron realizar este trabajo de tesis, como también al personal técnico que colaboró con nuestro trabajo experimental.

Resumen

El principal objetivo de este trabajo de tesis, fue determinar si la técnica de impedancia electroquímica es una herramienta útil para el estudio de la permeación de hidrógeno en metales, es decir, si es lo suficientemente sensible a los cambios que modifican el transporte de hidrógeno, especialmente a la presencia de películas superficiales de óxido. Para ello se seleccionaron las corrientes electroquímicas de entrada y de salida de hidrógeno como las variables que definen la nueva función de transferencia de permeación electroquímica $H_{Is,Ie}(\omega)$. En ella se encuentran las propiedades intrínsecas del sistema, como también la información sobre las condiciones de contorno existentes a la entrada y a la salida del material, y en las distintas fases del sistema. Frente al método clásico de saltos, esta técnica tiene la ventaja que, al ser pequeña la perturbación aplicada al sistema, las ecuaciones que lo describen pueden ser linealizadas con el fin de obtener soluciones analíticas de las funciones de transferencia, ayudando a una mejor comprensión de la cinética del proceso.

Se puso a punto la técnica de impedancia electroquímica para la obtención de la nueva función de transferencia de permeación, lo cual presenta escasos precedentes en la literatura.

Se encontró que la función de transferencia de permeación electroquímica $H_{Is,Ie}(\omega)$ es sensible a las variables que modifican el transporte de hidrógeno en metales. Por medio del ajuste de los modelos teóricos desarrollados a los resultados experimentales, se pudieron determinar parámetros característicos de la difusión de hidrógeno en hierro puro, como el coeficiente de difusión y su energía de activación, que están en concordancia con los publicados en la literatura usando otras técnicas. Se definieron a su vez otros parámetros relacionados con los procesos de descarga, adsorción y recombinación de hidrógeno.

Abstract

The principal aim of this work was to determine whether the impedance electrochemical technique is a useful tool for studying hydrogen permeation in metals; i.e. whether the technique is sensitive enough to the changes that modify the transport of hydrogen, particularly to the presence of surface oxide films. In order to do this, the input and output electrochemical hydrogen currents were selected as the variables that define the new transfer function of electrochemical permeation $H_{I_s, I_e}(\omega)$. This function contains intrinsic properties of the system, as well as the information on the boundary conditions which exist at input and output faces of the material and in the different phases of the system.

Compared to the classical step method, this technique presents the advantage of applying a small perturbation, which allows for a linearization of the equations that describe the system; analytical solutions for the transfer functions may then be obtained, which helps to a better understanding of the kinetics of the process.

The electrochemical impedance technique was optimised in order to obtain the new permeation transfer function, for which previous papers in the literature were scarce.

It was found that the electrochemical permeation transfer function $H_{I_s, I_e}(\omega)$ is sensitive to the variables which modify hydrogen transport in metals. Parameters characteristic for hydrogen diffusion in pure iron, as the diffusion coefficient and its activation energy, were obtained by fitting the developed theoretical models to the experimental data, and were found to agree with those published using other techniques. Other parameters related to the discharging, adsorption and hydrogen recombination processes were also defined.

ÍNDICE TEMÁTICO

pág.

Introducción

1

Capítulo I

I.	Permeación de hidrógeno. Antecedentes	5
I.1.	Técnicas Experimentales	5
I.1.1.	Carga de hidrógeno	5
I.1.2.	Detección de hidrógeno	7
I.1.3.	Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS)	9
I.2.	Reseña bibliográfica	9
I.2.1.	Carga de hidrógeno en medio ácido	9
I.2.2.	Carga de hidrógeno en medio básico	10
I.2.3.	Precarga de hidrógeno	10
I.2.4.	Detección de hidrógeno	10
I.2.5.	Estado de las superficies de carga y de detección	11
I.2.6.	Control de la pureza del electrolito	11
I.2.7.	Coeficiente de difusión (D)	12
I.2.8.	Impedancia electroquímica	12
I.3.	Bibliografía	14

Capítulo II

II.	La función de transferencia	19
II.1.	Descripción del transitorio de permeación	19
II.2.	La función de transferencia	21
II.3.	Representación gráfica de la función de transferencia	25
II.4.	Las relaciones de Kramers-Kronig	27
II.5.	Bibliografía	29

Capítulo III

III.	Cálculo de la función de transferencia para diferentes modelos	31
III.1.	Sistemas Multilaminados	31
III.2.	Sistemas compuestos por una sola lámina	35
III.3.	Presencia de películas superficiales	37
III.4.	Sistemas Bilaminados	39
III.5.	Aproximación del sistema bilaminado al de una sola lámina	44
III.6.	Relaciones entre las corrientes de carga y detección con el flujo en el seno de la lámina. Efecto de la fuga de hidrógeno gaseoso. La solución de mezcla.	46
III.7.	El ángulo de desfasaje ϕ	51
III.8.	El problema de trampas	52
III.9.	Bibliografía	57

Capítulo IV

IV.	Parte experimental	59
IV.1.	Dispositivo experimental	59
IV.2.	Equipamiento	60
IV.3.	Preparación de las láminas metálicas	61
IV.4.	Procedimiento de medición	62
IV.5.	Detalle de las mediciones	63
IV.6.	Bibliografía	66

Capítulo V

V.	Análisis y discusión de los resultados	67
V.1.	Influencia del estado de la superficie en la salida	67
V.2.	Influencia del potencial a la salida E_s	68
V.3.	Influencia del potencial a la entrada E_e	70
V.4.	Influencia del espesor de la lámina en el transporte de hidrógeno	71
V.5.	Influencia de la temperatura	72
V.6.	Carga en medio ácido	73
V.7.	Ajuste de los modelos teóricos a las curvas experimentales	73
V.7.1.	Los programas de ajuste	73
V.7.2.	Análisis de los resultados a partir de los modelos teóricos para experiencias en Fe/Pd	75
V.7.2.1.	Comparación de los modelos de concentración pura y de mezcla	75
V.7.2.2.	Influencia del espesor	76
V.7.2.3.	Corrimiento del ángulo de fase por el porcentaje de mezcla	79
V.7.2.4.	El ajuste de fases	80
V.7.2.5.	Ajustes de parte real e imaginaria desvinculadas	82
V.7.3.	Análisis de los resultados a partir de los modelos para experiencias en Fe/óxido	83
V.8.	Resultados de la variación del coeficiente de difusión con la temperatura	84
V.9.	Bibliografía.	86

Conclusiones

Apéndice A

<i>A. Ajuste por cuadrados mínimos no lineales (CNLS) de las F. de T. experimentales con los modelos teóricos desarrollados</i>	91
<i>A.1. Definición de la función objetivo</i>	91
<i>A.2. Minimización de la función objetivo</i>	93
<i>A.3. Método del Hessiano</i>	94
<i>A.4. Método de Levenberg-Marquardt</i>	95
<i>A.5. Detalle del programa de cálculo</i>	96
<i>A.6. Bibliografía</i>	102

Apéndice B

<i>B. Difusión en redes atómicas en presencia de campos eléctricos</i>	103
<i>B.1. Bibliografía</i>	107

Apéndice C

<i>C. Condiciones de contorno en las interfases de sistemas multilaminados</i>	109
--	-----

Introducción

La difusión de hidrógeno en metales es motivo de permanente estudio e investigación por los daños que produce al alterar las propiedades mecánicas de los componentes metálicos de sistemas en servicio, llegando a ocasionar en algunos casos fallas catastróficas. Existe una gran variedad de situaciones tecnológicas, en las cuales el hidrógeno penetra en el seno del metal :

- 1- Recipientes metálicos que contienen hidrógeno a alta presión y/o temperatura. Ejemplos de tal situación son la industria petroquímica y los procesos de síntesis de amoníaco.
- 2- Sistemas en donde el hidrógeno se genera en una superficie metálica por procesos electroquímicos con circulación externa de corriente, como las reacciones secundarias durante los procesos de galvanoplastia.
- 3- Sistemas en los cuales el hidrógeno aparece como producto de una reacción de corrosión metálica por ácidos, situación común en tuberías que transportan crudos ácidos o gases ácidos de petróleo que contienen cantidades variables de H_2S .
- 4- En tecnología nuclear, el daño por hidrógeno se hace particularmente presente en las fallas de los reactores de potencia por: la formación de hidruros en tubos de Zircaloy; la penetración de tritio en componentes nucleares de acero, la fragilización por hidrógeno en la producción de agua pesada que forma parte de las industrias con el ciclo de combustibles, etc.. En el caso de los reactores de fusión, la difusión de tritio en los aceros produce una drástica degradación de las propiedades mecánicas de sus componentes.

Debido a la facilidad con que el hidrógeno penetra y difunde bajo ciertas condiciones en diversos metales, causando las mencionadas alteraciones, es de fundamental importancia el estudio de la interacción hidrógeno-metal, con el fin de conocer los mecanismos de transporte y su relación con las fallas en servicio. El estudio de estos sistemas es generalmente llevado a cabo por medio de la técnica electroquímica de permeación desarrollada por Devanathan y Stachurski ^{(1),(2)}. Esta técnica se basa en el estudio del transitorio de corriente de detección del hidrógeno que atravesó una lámina delgada de metal, y que fue producido por un salto de corriente o potencial del lado opuesto (lado de entrada). El cálculo del coeficiente de difusión se realiza clásicamente a través de la solución de la leyes de Fick con condiciones de contorno e iniciales acordes con las condiciones impuestas al inicio del salto. Una de las limitaciones de esta técnica de salto, se presenta en los sistemas multilaminados o con trampas, en donde no se

puede obtener una solución analítica de la respuesta (es de destacar que la mayoría de los sistemas reales pertenecen a esta categoría).

Esta limitación puede ser sorteada en algunos casos utilizando la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica. En esta técnica se obtiene información del sistema en estudio a partir de la comparación de la señal de salida con la de entrada, obtenidas al imponer una perturbación alterna pequeña y controlada de potencial o corriente sobre la señal estacionaria de entrada. Frente a la técnica clásica de saltos esta técnica tiene la ventaja de que al ser pequeña la perturbación aplicada al sistema, las ecuaciones que lo describen pueden ser linealizadas con el fin de obtener soluciones analíticas de las funciones de transferencia.

En este contexto, se ha propuesto encarar un estudio de la permeación de hidrógeno en hierro aplicando la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica, haciendo especial énfasis en la perturbación que producen las películas superficiales de óxido y paladio al pasaje de hidrógeno, así como en el desarrollo de modelos matemáticos para la permeación.

La exposición de este trabajo de tesis está dividida en una introducción, cinco capítulos, conclusiones y tres apéndices:

Introducción: Introducción sobre la importancia científico-técnica del estudio de la permeación de hidrógeno en metales.

Capítulo I: Reseña bibliográfica sobre la permeación de hidrógeno con especial énfasis en la técnica de permeación electroquímica en conjunción con la de espectroscopía de impedancia electroquímica para el hierro.

Capítulo II: Desarrollo de una técnica matemática general, basada en el cálculo de la función de transferencia, que puede ser medida experimentalmente para cada sistema en particular. Este método permite obtener soluciones analíticas de problemas que por el método de saltos son imposibles de resolver.

Capítulo III: Cálculo de las funciones de transferencia para algunos modelos particulares: Monoláminas y multiláminas para distintas condiciones de contorno y la presencia de trampas para el hidrógeno en el seno del metal.

Capítulo IV: Descripción instrumental y experimental para la implementación de la técnica de impedancia electroquímica.

Capítulo V: Análisis y discusión de los resultados experimentales obtenidos sobre hierro puro.

Conclusiones

Apéndice A: Detalle del método de ajuste por cuadrados mínimos no lineales de las funciones de transferencia.

Apéndice B: Desarrollo del modelo de difusión de partículas libres cargadas en un campo periódico unidimensional bajo la presencia de un campo eléctrico.

Apéndice C: Consideraciones físicas sobre las condiciones de contorno entre fases de distinta composición.

Capítulo I

I. Permeación de hidrógeno. Antecedentes.

En razón de su movilidad excepcionalmente elevada en un gran número de metales, el hidrógeno es el único elemento cuya difusión puede ser caracterizada, a temperatura ambiente, por medidas de difusión a largas distancias tales como las obtenidas por la técnica de permeación a través de láminas metálicas.

Esta técnica consiste en medir la evolución en función del tiempo de la cantidad de gas que ha atravesado una lámina metálica bajo el efecto de una diferencia de presión. De esta manera se mide, para un espesor de lámina dado, la evolución temporal del flujo de gas hasta llegar al estado estacionario en el cual el flujo se mantiene constante. Este flujo constante multiplicado por el espesor define la permeabilidad del material (P) a la presión de trabajo (p) y sólo depende del producto de la solubilidad del hidrógeno (S) por su coeficiente de difusión (D). El valor de P a una atmósfera define el coeficiente de permeabilidad (P_0) característico de cada material.

La medición de D en cualquier material puede ser realizada sólo durante el transitorio. A partir de este valor y de P se puede calcular la solubilidad a la entrada en función de la presión de hidrógeno de trabajo. Cualquier método de medición de D requiere de la perturbación del sistema a partir de un estado estacionario.

Diferentes técnicas experimentales pueden ser utilizadas para realizar este tipo de medidas. Ellas difieren principalmente en las condiciones de carga y de detección del hidrógeno, como se verá en la próxima sección.

I.1. Técnicas Experimentales

I.1.1. Carga de hidrógeno

La introducción o carga de hidrógeno en la lámina puede realizarse por dos técnicas diferentes: *en fase gaseosa* o *electroquímicamente*.

La carga en *fase gaseosa* consiste en poner en contacto hidrógeno a una dada presión y temperatura con la superficie de la lámina en estudio. Cuando no existen resistencias superficiales apreciables, se considera que el equilibrio metal-gas se alcanza instantáneamente.

El hidrógeno se adsorbe en forma atómica, sobre la superficie del metal y se encuentra en equilibrio con el hidrógeno absorbido o disuelto en los intersticios de la red metálica en la superficie inmediata interior del metal. Estos equilibrios pueden ser descriptos por la siguiente ecuación :



Si se plantean las constantes de equilibrio de las reacciones anteriores y se considera que la concentración de hidrógeno en el metal es lo suficientemente baja, se llega a la ecuación conocida como Ley de Sieverts :

$$C = k\sqrt{p}$$

Donde C es la concentración de hidrógeno disuelto en el metal, p es la fugacidad del hidrógeno en la fase gaseosa y $k = k_0 \exp(-\Delta H_s / RT)$ es la constante de Sieverts, siendo $k_0 = \exp(\Delta S_s / R)$, donde ΔH_s y ΔS_s son las variaciones de entalpía y entropía de solubilización respectivamente y R es la constante de los gases.

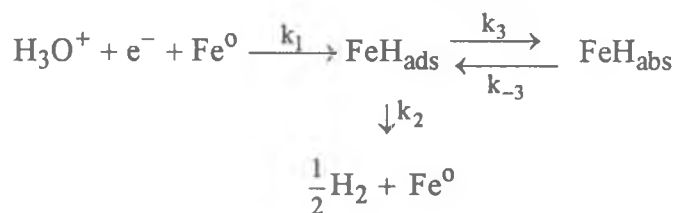
El método de carga en *fase gaseosa* es particularmente útil cuando se desea estudiar la difusión a temperaturas altas (con el método electroquímico resulta impracticable).

La *carga electroquímica* consiste en someter a la superficie de entrada del material a la descarga catódica de protones. En este método no existe la reacción de disociación de la molécula de hidrógeno implicada en la carga en fase gaseosa, pero presenta igualmente etapas sucesivas de adsorción y absorción de hidrógeno que pueden ser sensibles a ciertos fenómenos superficiales. Por otra parte, al ser este proceso irreversible y estar fuera del equilibrio, no permite conocer la permeabilidad del material puesto que no existe una presión impuesta externa. Sin embargo, suelen compararse las permeabilidades con la obtenidas a la misma temperatura en fase gaseosa calculándose una presión equivalente que dependiendo del medio suele ser del orden de 10^2 a 10^6 atm. Esta técnica tiene la ventaja de poder aplicar presiones equivalentes más altas que las técnicamente factibles por el método en fase gaseosa. Por otro lado las fallas más comunes por hidrógeno se producen en medios corrosivos que producen hidrógeno electroquímicamente y cuyas fugacidades equivalentes son de ese orden. De aquí el interés fundamental del estudio de esta técnica.

El hidrógeno se descarga sobre la lámina metálica que actúa como cátodo. El ánodo o contraelectrodo suele ser de platino y generalmente se controla el potencial del cátodo mediante una capilar de Luggin vinculado a un electrodo de referencia y a un potenciostato.

La carga electroquímica de hidrógeno se realiza habitualmente de dos maneras: galvanostáticamente (corriente catódica constante) o potenciostáticamente (potencial catódico constante).

Una característica importante a tener en cuenta es que la cantidad de hidrógeno que penetra en el metal es sólo una fracción generalmente pequeña de la cantidad total de hidrógeno generado. La mayor parte del hidrógeno producido se combina para formar hidrógeno molecular que se desprende como gas. Esto se puede expresar del siguiente modo :



donde cada reacción tendrá su constante de equilibrio.

La gran limitación del método electroquímico de carga es que no se puede trabajar a temperaturas superiores a la de ebullición de la solución. Si la solución se confinase en un recipiente a alta presión, podrían alcanzarse temperaturas más elevadas

Otra desventaja que presenta el método electroquímico es que pueden producirse modificaciones en la superficie metálica (disolución de inclusiones, interacción del hidrógeno con óxidos superficiales, corrosión) que llevan a cuestionar la validez de las condiciones de contorno empleadas en la resolución de la ley de Fick.

1.1.2. Detección de hidrógeno

Introducido el hidrógeno en la lámina, este difundirá hasta el otro extremo, donde se encuentra en condiciones favorables para salir al exterior. Existen tres métodos fundamentales de detección: volumétrico o manométrico, electroquímico y técnicas de vacío combinadas con espectrometría de masas.

En el *método manométrico* , el hidrógeno que sale de la lámina se confina en un recipiente de dimensiones pequeñas, y se mide la cantidad acumulada en función del tiempo. Según se trabaje a presión o volumen constante, la variable de medida será el volumen y la presión respectivamente.

En el método de *detección por espectroscopía de masas*, lo que se hace es conducir al hidrógeno por una línea de alto vacío hasta un espectrómetro de masas, donde se determina el flujo cuantitativamente. Desde luego, este método es el más sensible, pero requiere equipos complejos.

En el *método electroquímico*, a la probeta sobre la cual se carga hidrógeno se le sumerge la superficie de salida en un electrolito acuoso. Si se polariza anódicamente y se registra la corriente estacionaria, se obtiene una curva corriente vs potencial como se ve en la **Fig. I.1**:

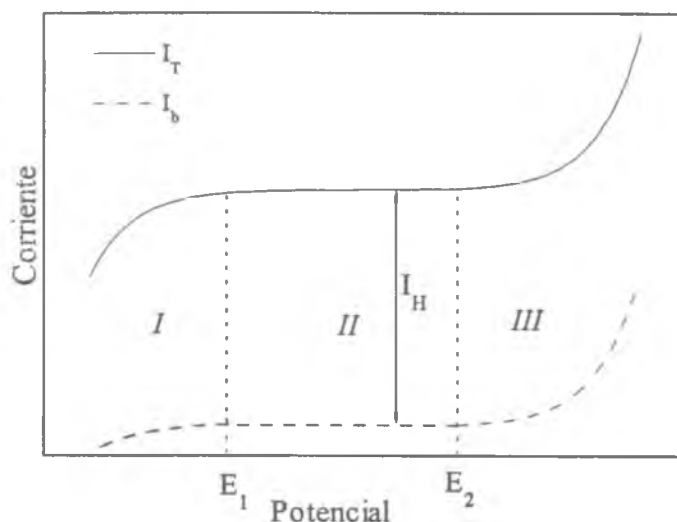


Fig. I.1: Corriente estacionaria en función del potencial anódico sobre la superficie de detección

En la curva de trazo completo (corriente medida I_T) se puede apreciar la presencia de una primera zona (I) en donde la corriente aumenta con el potencial, indicando que el potencial no es lo suficientemente anódico como para oxidar cuantitativamente al hidrógeno que llega a la superficie, o sea que sobre la superficie de detección existe un recubrimiento de hidrógeno. Conforme se aumenta el potencial, este recubrimiento disminuirá hasta hacerse nulo. En este caso se dirá que todo el hidrógeno que llega a la superficie es oxidado (corriente límite, zona II).

Para cada potencial, la corriente total es suma de dos términos :

$$I_T = I_H + I_b = F J_H + I_b$$

donde I_H y J_H son la corriente y el flujo de oxidación del hidrógeno, e I_b es la corriente debida a disolución anódica del metal del orden del μA (curva de trazos). Para que I_b sea pequeña (despreciable frente a I_H) y estable, los potenciales E_1 y E_2 deben encontrarse dentro de la zona pasiva del sistema metal-solución. A potenciales superiores a E_2 , la corriente de fondo I_b aumenta marcadamente (zona III), ya sea por ruptura de la pasividad o por la aparición de una nueva reacción electroquímica (comúnmente desprendimiento de oxígeno):



En este ámbito de potenciales I_H no puede ser calculada por no ser constante I_b .

Para hierro o aceros al carbono se recomienda manejarse a potenciales $0,44V_{\text{ENH}} < E < 0,64V_{\text{ENH}}$, donde el subíndice ENH indica el potencial medido con respecto al electrodo normal de hidrógeno.

En el presente trabajo de tesis, se ha trabajado utilizando la técnica de permeación electroquímica, tanto para la carga como para la detección.

1.1.3. Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS)

La técnica de impedancia electroquímica consiste en aplicar una pequeña perturbación sinusoidal, de frecuencia conocida, a una variable controlada de un sistema en estado estacionario, y relacionarla con el efecto que produce sobre otra variable del sistema. Del cociente complejo de estas dos señales de entrada y salida ($\Delta S_e(\omega)$ y $\Delta S_s(\omega)$) se obtiene la función de transferencia del sistema $H_{S_s, S_e}(\omega) = \Delta S_s(\omega) / \Delta S_e(\omega)$, en donde ω es la frecuencia angular. Según se verá más adelante, la función de transferencia de un sistema es la transformada de Fourier del transitorio-respuesta a un impulso unidad, y es un número complejo. Lleva el nombre particular de impedancia cuando las señales de entrada y salida son el potencial y la corriente de electrodo. En el caso de la permeación de hidrógeno, la entrada es la corriente de generación de hidrógeno del lado de carga (I_e) y la salida es la corriente de detección del hidrógeno que atravesó la lámina metálica (I_s). La función de transferencia resultante $H_{I_s, I_e}(\omega) = \Delta I_s(\omega) / \Delta I_e(\omega)$ está relacionada con el mecanismo de transporte de hidrógeno en el sistema.

1.2. Reseña bibliográfica

Se realizó una búsqueda bibliográfica enfocada sobre las condiciones experimentales utilizadas corrientemente en la permeación electroquímica de hidrógeno, con el fin de elegir las condiciones de trabajo adecuadas.

1.2.1. Carga de hidrógeno en medio ácido

Los medios ácidos son los que permiten introducir la mayor cantidad de hidrógeno. La solución de H_2SO_4 0,1N es la más utilizada ^{(1),(3)-(25)}, aunque también se encuentran trabajos con soluciones 1N ^{(4),(7),(19),(23)} y 10N ⁽⁸⁾. Algunos autores utilizan soluciones tampones conteniendo NaCl 5% (solución NACE) ^{(2),(26)}, o soluciones menos agresivas como Na_2SO_4

acidificadas con H_2SO_4 ^{(6),(11),(27)}. Las densidades de corrientes de carga varían entre 0,1 a 50 mA cm^{-2} .

Los promotores de hidrogenación, que son sustancias que incrementan la cantidad de hidrógeno absorbido más utilizados son el H_2S ^{(11),(24), (26)-(28)} y el As_2O_3 ^{(1),(5),(7),(17),(20),(27)}. Este último puede aumentar el flujo de entrada en un factor 5 a 10 para un electrolito dado. Este factor depende fundamentalmente del pH de trabajo, y en el caso del H_2S , se ha demostrado experimentalmente que su efecto máximo se observa a pH 4,6. En medio ácido las inclusiones de MnS, casi siempre presentes en aceros ferríticos, se disuelven produciendo H_2S , el que incrementa el flujo de hidrógeno. ⁽¹⁹⁾.

1.2.2. Carga de hidrógeno en medio básico

El medio básico más utilizado es 0,1N NaOH ^{(5),(20),(29)-(31)}. En general la descarga de hidrógeno se realiza a corriente constante ^{(1),(6),(12),(16),(18),(20), (30)-(43)} (técnica galvanostática). Las corrientes impuestas son más elevadas que en medio ácido (0,1 a 250 mA cm^{-2}) y los valores más frecuentemente utilizados se encuentran entre 0,1 y 10 mA cm^{-2} . Algunos autores trabajaron con solución de 1N NaOH ^{(4),(42)} y 0,2N ^{(1),(18),(43)}. En medio ácido la utilización de promotores es bastante frecuente : As^{3+} en concentraciones variables entre 20 a 2000 ppm ^{(1),(5),(30)}, y CN^- a muy altas concentraciones (0,1N) ^{(3),(35)} o EDTA ⁽³⁷⁾.

1.2.3. Precarga de hidrógeno

En ciertos trabajos las láminas son sometidas a una precarga de hidrógeno con corrientes bajas ^{(20),(25),(35),(44)} o elevadas ^{(37),(41)}. Esta precarga es considerada como indispensable para la buena reproducibilidad de los ensayos; y tiene por efecto aumentar los valores experimentales de D y de la permeabilidad ^{(20),(35),(37)}, fundamentalmente en las experiencias en medio básico, como puede verse en la tabla I cuando se comparan los D calculados de las primeras polarizaciones con los calculados a partir de los saltos de potencial (transientes sucesivos). En los ensayos con la técnica de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica utilizados en esta tesis, la precarga de hidrógeno es inherente a la medida. El tiempo de espera (~48hs) a potencial de carga constante hasta alcanzar el estado estacionario es equivalente a una precarga catódica.

1.2.4. Detección de hidrógeno

Cualquiera sea la solución de carga, el 0,1N NaOH es utilizado como electrolito para la detección y más raramente el 0,2N NaOH ^{(18),(43)}. El potencial impuesto para la detección está

comprendido entre -210 y 440 mV_{ENH} y la corriente de base (corriente de oxidación I_b) obtenida varía entre 0,1 a 1 $\mu\text{A cm}^{-2}$. En estas condiciones se admite que la totalidad del hidrógeno es oxidado sobre la superficie de salida.

En algunos casos particulares, otras soluciones de detección han sido utilizadas:

- 1M H_2SO_4 en $\text{Ni}^{(34)}$; en este caso la corriente de base es muy elevada, pero se constata que los flujos estacionarios son 20 veces superiores a los obtenidos con solución de NaOH 0,1N.
- 0,5M H_2SO_4 para el estudio, por la técnica de saltos de potencial del lado de detección, de las películas pasivas formadas sobre hierro puro⁽⁴⁵⁾.

El hecho de que la corriente de detección cambie con el medio electrolítico utilizado, pone en duda la hipótesis, implícita en la mayoría de los trabajos, del efecto despreciable del film pasivo y del rendimiento de detección igual a uno^{(34),(45)}.

1.2.5. Estado de las superficies de carga y de detección

Superficie de carga: El estado de la superficie de entrada del hidrógeno es generalmente muy poco tenido en cuenta, aún si las condiciones de preparación son precisadas en trabajos destinados a poner en evidencia aspectos superficiales.

En medio ácido, la polarización catódica es impuesta antes del contacto con el electrolito, para evitar la corrosión del metal al potencial de disolución^{(2),(7)}.

Superficie de salida: Gran cantidad de autores utilizan un depósito fino de paladio (paladiado) sobre la superficie^{(1),(5),(7),(12),(17),(20),(26),(29),(31),(35),(37),(39),(41),(46),(52)}. Está generalmente destinado a reducir las corrientes anódicas asociadas a la pasivación del metal. Los espesores informados varían entre 0,1 y 0,2 μm . En la mayoría de los casos se trata de depósitos electroquímicos, pero la técnica de paladiado no es informada. Manolatos *et al*⁽⁵³⁾ han observado visualmente que cuando no se usa paladio se observa la formación de burbujas de H_2 sobre la superficie de salida, mostrando esto que la oxidación del hidrógeno no es completa.

1.2.6. Control de la pureza del electrolito

En algunos trabajos se realiza una pre-electrólisis de las soluciones de trabajo con el fin de eliminar las impurezas que podrían depositarse en la superficie durante el transcurso de la experiencia^{(2),(4),(5),(9),(12),(29),(35),(36),(54)}. Las condiciones precisas de electrólisis son raramente indicadas y se realizan bajo control galvanostático; algunos trabajos informan corrientes que varían entre 5 y 10 $\text{mA cm}^{-2(9),(12),(34)}$, aplicadas durante tiempos del orden de 10 a 24 horas.

I.2.7. Coeficiente de difusión (D)

La tabla I muestra los valores de D obtenidos por diferentes autores para hierro puro en fase gaseosa, en medio ácido y en medio básico. Si bien los valores de permeabilidad en fase gaseosa y medio acuoso son diferentes, como se discutió anteriormente, los valores de D calculados a temperatura ambiente son similares independientemente de cual sea la fuente de hidrogenación. Estos resultados ilustran la independencia de D con la concentración de hidrógeno dentro del material. Una comparación más precisa entre medio ácido y básico muestra una disminución de D en medio básico^{(31),(35),(37),(43)} con respecto al medio ácido^{(2),(7),(16),(43),(52),(55)}, cuando este último es calculado del primer transitorio de permeación. Este resultado, asociado a la observación de anomalías en la evolución temporal del flujo en medio básico, aparece como una indicación de la existencia en este medio de fenómenos parásitos que limitan la permeación de hidrógeno.

En función de los datos encontrados en la bibliografía, se han seleccionado para este trabajo como soluciones de carga 0,1N H₂SO₄ y 0,1N NaOH, y de detección 0,1N NaOH por ser las soluciones en las que hay mayor cantidad de información. Se utilizaron láminas con y sin recubrimiento de paladio para estudiar el efecto de la presencia de una película pasiva en la superficie de salida.

I.2.8. Impedancia electroquímica

Los conceptos básicos sobre la implementación de esta técnica fueron inicialmente expuestos por Züchner y colaboradores⁽⁶⁵⁾ en medidas realizadas sobre aleaciones de Pd/Ag 70/30. Sobre hierro, los primeros estudios fueron llevados a cabo por Nagano *et al*^{(50),(51)} y Oriani *et al*⁽⁶⁶⁾. En el primer caso, los trabajos fueron abordados con el fin de determinar el coeficiente de difusión del hidrógeno y deuterio en hierro puro, y en el segundo, con el fin de estudiar las propiedades de transporte del hidrógeno en la película pasiva. En los dos casos, sólo se estudió la diferencia de fase entre las señales de entrada y salida con el modelo de modulación de la concentración a la entrada, esto es un modelo simple que supone que la corriente de entrada está en fase con la concentración de H absorbido en esta cara (Cap. III).

Ref.	D (m ² /s)	Método	Material	Estado superfi- ci de entrada	Estado superficie de salida
(56)	7,3 10 ⁻⁹ (25°C)	Anál. general de datos de per. gas. y elect.	hierro puro	—	con y sin depósito de Pd
(48)	6 10 ⁻⁹ (25°C)	per. gas.	Ferrovac E	depósito de Pd	depósito de Pd
(57)	6,2 10 ⁻⁹ (25°C)	per. gas.	Ferrovac E	pulido	pulido
(58)	9,1 10 ⁻⁹ (25°C)	per. gas.	Ferrovac E	depósito de Pd	depósito de Pd
(59)	7 10 ⁻⁹ (23°C)	per. gas.	hierro puro	depósito de Pd	depósito de Pd
(60)	9,63 10 ⁻⁹ (25°C)	per. gas.	hierro puro	depósito de Pd	depósito de Pd
(61)	8,48 10 ⁻⁹ (25°C)	bomb. iónico	J.Mathey Co (99,95%)	pulido o depósit de Pd, Al y Cu	pulido
(2)	8,4 10 ⁻⁹ (25°C)	per. elec. AcH/Ac ⁻ pH 3,6 y H ₂ SO ₄ 0,1N	Armco	*	depósito de Pd
(7)	7-7,8 10 ⁻⁹ (24°C)	per. elec. H ₂ SO ₄ 0,1N (As ₂ O ₃)	Armco	*	depósito de Pd
(16)	8,9 10 ⁻⁹ (30°C)	per. elec. H ₂ SO ₄ 0,1N	Armco	*	depósito de Ni
(52)	7-8,1 10 ⁻⁹ (22°C)	per. elec. H ₂ SO ₄ 0,2N (As ₂ O ₃)	J.Mathey Co (99,99%)	*	depósito de Pd
(55)	7,3 10 ⁻⁹ (25°C)	per. elec. H ₂ SO ₄ 0,5N en etanol (As ₂ O ₃)	hierro electrolít.	*	depósito de Pd
(62)	8,3 10 ⁻⁹ (25°C)	per. elec. H ₂ SO ₄ en etanol	hierro electrolít.	*	depósito de Pd
(43)	5-8 10 ⁻⁹ (22°C)	per. elec. H ₂ SO ₄ 0,1N NaOH 0,2N	Armco	*	*
(63)	2,14-3,5 10 ⁻⁹ 5,5-8,3 10 ⁻⁹ (22°C)	per. elec. NaOH 0,2N H ₂ SO ₄ 0,1N	Armco	papel #400	depósito de Pd
(37)	1 ^{er} Pol : 3,3 10 ⁻⁹ Sal. de Pot.: 8,3 10 ⁻⁹ Pd entrada : 5 10 ⁻⁹ (25°C)	per. elec. NaOH 0,1N	J.Mathey Co (99,998%)	1µm diamante o depósito de Pd	depósito de Pd
(41)	Sal de Pot : 8,2 10 ⁻⁹ (25°C)	per. elec. NaOH 0,1N	Armco	pulido químico	depósito de Pd
(20)	2,5-3 10 ⁻⁹	per. elec. NaOH 0,1N	Armco	pulido químico	depósito de Pd
(31)	2,4 10 ⁻⁹ (25°C)	per. elec. NaOH 0,1N (As ₂ O ₃)	hierro puro monocrystal	1µm diamante	depósito de Pd
(50)	8,9 10 ⁻⁹ (25°C)	Imp. Farad. Sol. desconocidas	hierro puro	pulido	depósito de Pd
(64)	6,05 10 ⁻⁹ (25°C)	per. elec. NaOH 0,1N	Armco	pulido	depósito de Pd

Tabla I- Valores del coeficiente de difusión D de hidrógeno en hierro puro informados en la literatura calculados a partir de ensayos de permeación. (*) datos no precisados.

Una de las limitaciones de estos trabajos es la técnica de cálculo de las relaciones teóricas, que sólo permite resolver sistemas simples. Un trabajo interesante relacionado indirectamente con la impedancia es el de Huet *et al*⁽⁶⁷⁾, donde se correlaciona el ruido de la corriente de permeación con el ruido del potencial catódico, a través de la función de transferencia entre la concentración a la entrada y el flujo de salida. Estos autores ponen en evidencia la relación entre el ruido de la corriente de detección y la formación y desprendimiento de burbujas de hidrógeno del lado de carga.

Los trabajos más completos sobre el desarrollo de las funciones de transferencia fueron llevados a cabo por Blackburn *et al*⁽⁶⁸⁾⁻⁽⁷²⁾. Estos autores utilizan esta técnica modulando la presión en experiencias en fase gaseosa sobre láminas de Ni y de acero 304.

Se ha realizado un trabajo muy importante sobre la descarga de hidrógeno en Pd⁽⁷³⁾ a través de medidas de impedancia electroquímica sobre la superficie de entrada. Los resultados son analizados a través de modelos de evolución y absorción de hidrógeno en forma simultánea. En estas experiencias se pone en evidencia la formación del hidruro β -paladio a potenciales por debajo de 0,08 V_{RHE}. En este trabajo no ha sido explotada la relación entre la función de transferencia entre los flujos de entrada y salida y la impedancia faradaica a la entrada.

I.3. Bibliografía

- (1).- M.A.V. Devanathan, Z. Stachurski. Proc. Roy. Soc. A279, 90, (1962)
- (2).- M.A.V. Devanathan, Z. Stachurski. J. Electrochem. Soc. 111, 619, (1964)
- (3).- J. O'M. Bockris, J.Mc Breen, L. Nanis. J. Electrochem. Soc. 112, 1025, (1965)
- (4).- J. Chêne, These Doct. Sci. Univ. Paris VI (1976)
- (5).- E.G. Daft, K. Bohnenkamp, H.J.Engell. Corrosion Sci.. 19, 591,(1979)
- (6).- P.E. Hudson, E.S. Snively, J.S. Payne, L.D. Fiel, N. Hackerman. Corrosion (N.A.C.E.) 24, 189, (1968)
- (7).- J.L. Dillard. Mém. Sci. Rev. Mét. 67, 767, (1970)
- (8).- S. Besnard, J. Talbot. Rev. Mét. 61, 163, (1959)
- (9).- T.P. Radhakrishnan, L.L. Shreir. Electrochem. Acta 11, 1007, (1966)
- (10).- M. Jérôme, F. Wenger, J. Galland, P. Azou. Proceedings JIMIS-2. Hydrogen in metal. page 197, (1979). (Suppl. to Trans. Jap. Inst. Metals 21, (1980)
- (11).- B. Le Boucher, Vº Colloque de Métallurgie. Page 55

- (12).- R.F. Blundy, L.L. Shreir. Corrosion Sci. 17, 509 (1977)
- (13).- H. Margot-Marette, B. Marandet, J.C. Charbonnier, J. Talbot. Rev. Mét. 169 (1976)
- (14).- Y. Sakamoto, T. Matsumoto, Sonderdruck aus Zeitschrift für Metallkunde. 68H4, 285, (1977)
- (15).- Y. Sakamoto, Uichi Hanada. Trans. JIM. 18, 466, (1977)
- (16).- M. Hashimoto, R.M. Latanision. Met. Trans. 19A, 2789, (1988)
- (17).- J.L. Dillard, S. Talbot-Besnard. Pageb 159. Congrès "Hydrogène dans les métaux" Paris. page 159 (1972)
- (18).- T.K.G. Namboodhiri. Trans. of the Indian Inst. of Metal. 31, 435, (1978)
- (19).- P.H. Pumphrey. Corrosion (N.A.C.E.) 36, 537, (1980)
- (20).- A.J. Kumnick H.H. Johnson. Met. Trans. 5A, 1199, (1974)
- (21).- Y. Hayashi, H. Hagi, A. Tahara. Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge. 164, 815, (1989)
- (22).- D.L. Johnson G. Krauss, J.K. Wu, K.P. Tang. Met. Trans. 18A, 717, (1987)
- (23).- D. Nejem-Chami, M. Jérôme, S. Talbot-Besnard, J. Galland. Mém. Sci. Rev. Mét. page 160, (Mars 1988)
- (24).- H.J. Flitt, J. O'M Bokcris. Int. J. Hydrogen Energy. 7, 411, (1982)
- (25).- S. Wach. Br. Corrosion Journal. 6, 114, (1971)
- (26).- B.J. Berkowitz, H.H. Horowitz. Journal of Electrochem. Soc. 129, 468, (1982)
- (27).- M. Smialowski. Congrès "hydrogène dans les méteaux" Paris. Page 300, (1972)
- (28).- A. Kawashima, K. Hashimoto, S. Shimodaira. Corrosion (N.A.C.E.) 32, 321, (1976)
- (29).- J. O'M. Bockris, P.K. Subramanyan. J. Electrochem. Soc. 118, 1114, (1971)
- (30).- S.S. Chatterjee, B.G. Ateya, H.W. Pickering. Met. Trans. (A.I.M.E.) 9A, 389, (1978)
- (31).- Jong-Lam Lee, J.T. Waber, Yong-ki Park. Scripta Met. 20, 823, (1986)
- (32).- M.R. Pigott, A.C. Siarkowski. Journal of Iron and Steel Inst. (JISI) 210, 901. (Dec. 1972)
- (33).- P. Manolatos, C. Duret, J. Le Coze. Mém. Sci. Rev. Mét. 429, (Sept. 1987)

- (34).- Su-Il Pyun, R.A. Oriani. Corrosion Sci. 29, 485, (1989)
- (35).- J.R. Collet Lacoste. Mém. Sci. Rev. Mét. 169, (mars 1986)
- (36).- E. Wu J. Electrochem. Soc. 134, 2126, (1987)
- (37).- T. Zakroczymski, Z. Szklarska-Smialowska. J. Electrochem. Soc. 132, 2548, (1985)
- (38).- W. Beck, J. O'M. Bockris, M.A. Genshaw, P.K. Subramanyan. Met. Trans. 2, 883, (1971)
- (39).- G.M. Pressouyre, I.M. Bernstein. Met. Trans. 9A, 1571, (1978)
- (40).- P. Tison, M. Jérôme, J.P. Fidelle. 3^{ème} Congrès International Hydrogène et Matériaux. Paris (1982)
- (41).- T. Zakroczymski. Scripta Met. 19, 521, (1985)
- (42).- F. Fondeur, T.A. Mozhl, B.E. Wilde. Corrosion Sci.. 28, 461, (1988)
- (43).- L. Nanis T.K.G. Namboodhiri J. Electrochem. Soc. 119, 691, (1972)
- (44).-F.H. Heubaum, B.J. Berkowitz. Scripta Met. 16, 659, (1982)
- (45).- A.M. Sukhotin, E.V. Sapelova, M.D. Reingeverts. Corrosion Sci.. 25, 93, (1985)
- (46).- R.F. Miller, J.B. Hudson, G.S. Ansell. Met. Trans. 6A, 117, (1975)
- (47).- K. Yang, M.Z. Cao, X.J. Wan, C.X. Shi. Scripta Met. 22, 1373, (1988)
- (48).- A.J. Kumnick H.H. Johnson. Acta Met.. 25, 891, (1977)
- (49).- E. Riecke, F. Schambil, K. Bohnemkamp. "Hydrogen effects in metals" Met. Soc. of A.I.M.E. Ed. I.M. Bernstein, A.W. Thompson. page 97 (Jackson Lake 1980)
- (50).- M. Nagano, Y. Hayashi, N. Othani, M.Isshiki, K. Igaki. Scripta Met. 16, 973, (1982)
- (51) - M. Nagano, Y. Hayashi, N. Othani, M.Isshiki, K. Igaki. Trans. of the Japan Inst. of Metals. 22, 423, (1981)
- (52).- M.Isshiki, K. Igaki. Proceeding JIMIS-2. Hydrogen in metaal. page 205, (1979), Suppl. to Trans. Jap. Inst. Metals 21, (1980)
- (53).- P. Manolatos, M. Jérôme , J. Galland. Int. Conf. on Hydrogen Transport and Cracking in Metals. Teddington, Middlesex, U.K. 13-14 April 1994.
- (54).- Y. Sakamoto, T. Mantani. Trans. JIM. 17, 743, (1976)
- (55).- H. Hagi, Y. Hayashi, N. Othani. Trans. Japan Inst. of Met.. 20, 349, (1979)

- (56).- K. Kiuchi, R.B. McLellan. *Acta Met.* 31, 961, (1983)
- (57).- W.L. Bryan, B.F. Dodge. *A.I.Ch.E. Journal* 9, 223, (1963)
- (58).- N.R. Quick, H.H. Johnson. *Acte Met.* 26, 903, (1978)
- (59).- W. Raczynski, S. Talbot-Besnard. *Compte Rend. Acad. Sci.* C269, 1253, (1969)
- (60).- E. Ricke, K. Bohnenkamp. *Z. Metallkde.* 76, (1984)
- (61).- Y. Hayashi, A. Tahara, M. Ishibashi. "Hydrogen effects on material behavior".
page 11. *The Mineral Metal & Materials Soc.* (1990)
- (62).- H. Hagi, Y. Hayashi. *Hydrogen and Materials.* Beijing (China) page 58, (1988)
- (63).- T.K.G. Namboodhiri, L. Nanis. *Acta Met.* 21, 663, (1973)
- (64).- W. Beck, J. O'M. Bockris, J.Mc Breen, L. Nanis. *Proceeding Roy. Soc.* 290A, 220, (1966)
- (65).- N. Boes, H. Züchner. *J. Less-Common Metals* 49, 223, (1976)
- (66).- Rak-Hyun Song, Su-Il Pyun, R.A. Oriani. *Electroch. Acta.* 36, 825, (1991)
- (67).- F. Huet, M. Jérôme, P. Manolatos, F. Wenger. *First International Symposium on Electrochemical Noise Measurement for Corrosion Applications.* (ASTM) (1994)
- (68).- H.M. Morrison, D.A. Blackburn, K.M. Chui. *Journal of Nuclear Materials* 69&70, 578, (1978)
- (69).- D.L. Cummings, R.L. Reuben, D.A. Blackburn. *Met Trans.* 15A, 639, (1984)
- (70).- D.L. Cummings, D.A. Blackburn. *Met Trans.* 16A, 1013, (1985)
- (71).- D.M. Grant, D.L. Cummings, D.A. Blackburn. *Journal of Nuclear Materials* 149, 180, (1987)
- (72).- A.K. Altunoglu, D.A. Blackburn, N. St. J. Braithwaite, D.M. Grant. *J. Less-Common Metals* 172-174, 718, (1991)
- (73).- Chan Lim, Su-Il Pyun. *Electroch. Acta.* 39, 363, (1994)

Capítulo II

II. La función de transferencia

En este capítulo se introduce y desarrolla, a través del análisis de Fourier, el concepto general de Función de Transferencia asociado a la permeación de hidrógeno, y todos sus conceptos relacionados (funciones de Green, distintos tipos de funciones de transferencia, relación entre ellas, su representación gráfica, criterios de validez, etc.) que serán necesarios durante el desarrollo de esta tesis.

II.1. Descripción del transitorio de permeación

Sea una lámina metálica de espesor L con una concentración inicial de hidrógeno nula en el interior de la misma ($C = 0$, $0 < x < L$). Se supone que en un instante dado, en uno de sus extremos ($x = 0$), se impone una concentración de hidrógeno constante de valor C_0 , mientras que en el otro ($x = L$) se mantiene la concentración C_L nula para todo tiempo. De este modo el hidrógeno comenzará a difundir unidireccionalmente del extremo en donde se aplica el salto de concentración, hacia el extremo opuesto de concentración nula, hasta alcanzar el estado estacionario.

Si el fenómeno es difusivo, obedece la Ley de Fick.

$$\frac{\partial C(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C(x, t)}{\partial x^2}$$

ec. II-1

La Ley de Fick es una ecuación lineal a derivadas parciales de segundo orden en 'x', y de primer orden en 't', por lo tanto su resolución requiere dos condiciones de contorno y una condición inicial (que ya se dio a este problema). Para obtener una expresión analítica de $C(x, t)$ que describa el transitorio de permeación se recurre a la transformada de Laplace (T.L.). Aplicando la transformada de Laplace en el tiempo a la ec. II-1, y teniendo en cuenta que la transformada de Laplace de una derivada satisface :

$$T.L. \left\{ \frac{\partial C(x, t)}{\partial t} \right\} = s C(x, s) - C(x, t = 0)$$

Donde $C(x, s)$ es la transformada de $C(x, t)$, esto es :

$$C(x, s) = \int_0^{+\infty} C(x, t) e^{-st} dt \quad \text{con } s > 0 \in \Re$$

En la literatura se observa que la notación empleada para distinguir una función transformada

de aquella que no lo está es muy amplia y cada autor elige una arbitrariamente. A toda función sin transformar se la denotará aquí en función de sus variables naturales 'x' y 't', y a su transformada, en función de sus variables conjugadas que surgen de la transformación. Esta regla se mantendrá tanto para la transformada de Laplace como para la de Fourier.

La ec. II-1 se transforma en virtud de las propiedades de la transformada ante la derivación en :

$$sC(x, s) - C(x, t = 0) = D \frac{\partial^2}{\partial x^2} C(x, s)$$

ec. II-2

Aplicando también la transformada de Laplace a las condiciones de contorno, se obtiene :

$$C(0, s) = C_0 / s$$

$$C(L, s) = 0$$

y sabiendo que $C(x, 0) = 0$, la ec. II-2 se transforma en :

$$sC(x, s) = D \frac{\partial^2}{\partial x^2} C(x, s)$$

Cuya solución general es $C(x, s) = A(\alpha)e^{\alpha x} + B(\alpha)e^{-\alpha x}$, con $\alpha = (s/D)^{1/2}$.

Calculando $A(\alpha)$ y $B(\alpha)$ a partir de las condiciones de contorno se obtiene para la concentración transformada :

$$C(x, s) = \left\{ \frac{\sinh[\alpha(L - x)]}{s \sinh(\alpha L)} \right\} C_0$$

Antitransformando $C(x, s)$ se obtiene la expresión buscada que describe el perfil de concentración dentro de la lámina :

$$C(x, t) = C_0 \left\{ \left(1 - \frac{x}{L}\right) + \frac{2}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n} \exp\left[-(n\pi)^2 \frac{Dt}{L^2}\right] \sin[n\pi x / L] \right\}$$

Dentro de la serie cada término está afectado por un factor exponencial, y para tiempos largos ($t \gg L^2/(n\pi)^2 D$) la serie tiende a cero y $C(x, t)$ llega a un estado estacionario (C_e), presentando un perfil lineal de concentración :

$$C_e(x, \infty) = C_0 \left(1 - \frac{x}{L}\right)$$

Esta ecuación satisface trivialmente la ley de Fick por no depender del tiempo y ser lineal en x. De ella se obtiene el valor del flujo estacionario (a tiempo infinito):

$$J_e = -D \frac{\partial C_e}{\partial x} = \frac{DC_0}{L}$$

En la *Fig. II.1* se ve cómo evoluciona la concentración con el tiempo, hasta llegar al perfil lineal de concentración de estado estacionario.

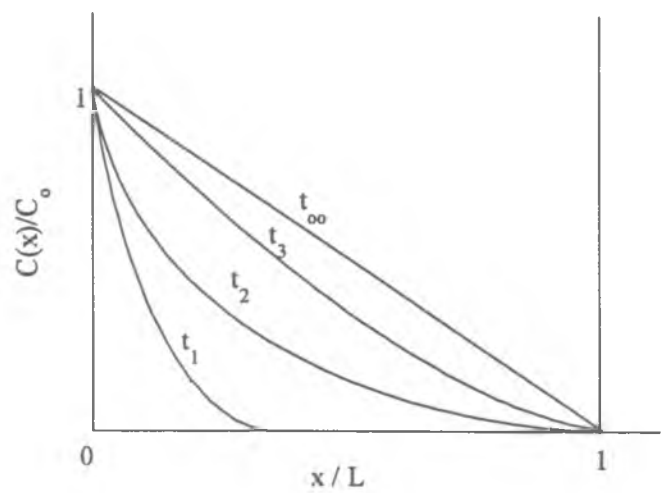


Fig. II.1: Perfiles normalizados de concentración de hidrógeno que difunde a través de una lámina metálica de espesor L , a distintos tiempos hasta llegar al perfil lineal de concentración estacionario; $t_1 < t_2 < t_3 < t_{\infty}$

II.2. La función de transferencia

Supóngase que en el estado estacionario, en $x=0$ se aplica una perturbación conocida sobre el flujo de entrada de hidrógeno. Como consecuencia de esta perturbación, en $x=L$ se observará una variación en el flujo de salida de hidrógeno respecto al estado estacionario, como puede verse en la *Fig. II.2*.

La respuesta del sistema a la perturbación impuesta satisface la siguiente ecuación :

$$L_J[J(L, t)] = J(0, t)$$

ec. II-3

Donde L_J es un operador (desconocido) que permite relacionar el flujo de salida $J(L,t)$ con el de entrada $J(0,t)$.

Se usará la siguiente notación: el flujo $J(x,t)$ es debido solamente a la perturbación aplicada, puesto que el flujo total es suma de dos contribuciones $J(x,t)$ y J_e , donde J_e es el flujo en el estado estacionario. Como J_e es constante y satisface trivialmente la Ley de Fick no se lo considerará de aquí en adelante.

Ahora supóngase que el flujo de entrada es una perturbación $\delta(t-\tau)$, donde δ denota la función de distribución de Dirac. En este caso, la respuesta será la *función de Green*, $h_1(t-\tau)$

del sistema; puesto que la función de Green, por definición, es la respuesta a una excitación impulsiva:

$$L_J[h_J(t - \tau)] = \delta(t - \tau)$$

ec. II-4

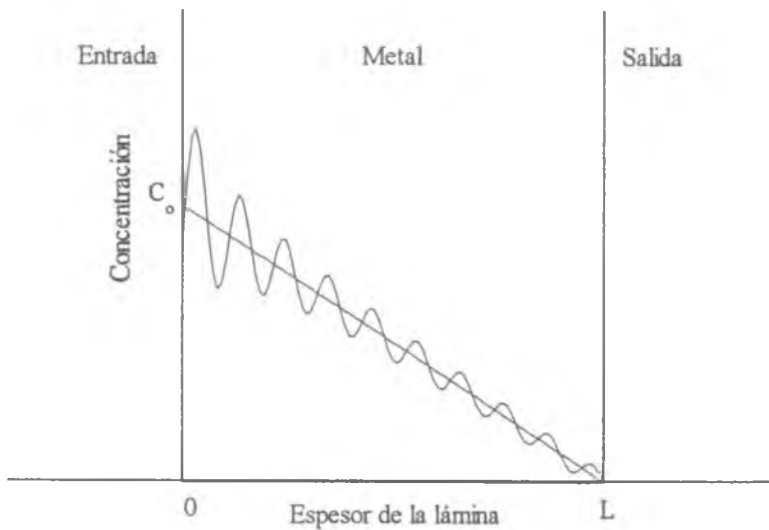


Fig. II.2: Sobre el perfil estacionario de concentración de hidrógeno se agrega una perturbación que se propaga en el interior de la lámina

La función de Green o función que caracteriza la respuesta del sistema es de gran importancia desde un punto de vista teórico, puesto que para cualquier entrada $J(0,t)$ se puede determinar la salida por medio de la siguiente convolución :

$$J(L,t) = \int_{-\infty}^{+\infty} h_J(t - \tau) J(0,\tau) d\tau$$

ec. II-5

En efecto, si se aplica a la ec. II-5 el operador L_J :

$$L_J[J(L,t)] = L_J\left[\int_{-\infty}^{+\infty} h_J(t - \tau) J(0,\tau) d\tau\right] = \int_{-\infty}^{+\infty} L_J[h_J(t - \tau)] J(0,\tau) d\tau$$

teniendo en cuenta la ec. II-4

$$L_J[J(L,t)] = \int_{-\infty}^{+\infty} \delta(t - \tau) J(0,\tau) d\tau = J(0,t)$$

quedando la ec. II-3.

Aplicando la transformada de Fourier (T.F.) a la ec. II-5, y valiéndose del teorema de

convolución, se obtiene:

$$J(L, \omega) = H_J(\omega) J(0, \omega)$$

ec. II-6

donde :

$$J(x, \omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} J(x, t) e^{-i\omega t} dt \quad y \quad H_J(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} h_J(t) e^{-i\omega t} dt$$

Se define a la *Función Transferencia de flujo* $H_J(\omega)$ como la transformada de Fourier de la función respuesta del sistema (función de Green $h_J(t)$), y que a su vez es igual al cociente de las transformadas de las señales de salida y entrada.

En forma totalmente análoga puede definirse una *función de transferencia de concentración* $H_C(\omega)$ si la perturbación conocida que se considera en $x=0$ es la concentración de hidrógeno a la entrada

$$J(L, t) = \int_{-\infty}^{+\infty} h_C(\tau) C(0, \tau - t) d\tau$$

ec. II-7

Se recurre a la misma notación antes empleada, esto es que la concentración total es suma de dos contribuciones $C(x, t)$ y $C_e(x)$. Donde $C_e(x)$, el perfil lineal de concentración estacionario, no es tenido en cuenta porque satisface trivialmente la ley de Fick.

Análogamente, existirá un operador L_C tal que $L_C[J(L, t)] = C(0, t)$. Así, aplicando una perturbación $\delta(t - \tau)$ a la entrada, se obtiene la función de Green del sistema, cuya transformada de Fourier temporal dará la *Función de transferencia de concentración*.

Volviendo a la ec. II-7 en virtud del teorema de convolución queda :

$$J(L, \omega) = H_C(\omega) C(0, \omega)$$

Debe notarse que tanto la función de transferencia de flujo $H_J(\omega)$ como la de concentración $H_C(\omega)$ vinculan magnitudes a la salida de la lámina con magnitudes a la entrada de ella.

La relación entre $H_J(\omega)$ y $H_C(\omega)$ es una función de transferencia a la que se le dará el nombre genérico de *función de transferencia de vínculo* :

$$H_V(\omega) = \frac{C(0, \omega)}{J(0, \omega)} = \frac{H_J(\omega)}{H_C(\omega)}$$

Por lo que $H_V(\omega)$ también será la transformada de Fourier de cierta $h_V(t)$ que satisface la siguiente convolución :

$$C(0, t) = \int_{-\infty}^{+\infty} h_V(\tau) J(0, \tau - t) d\tau$$

debido a que existirá un operador L_V que satisface : $L_V[C(0, t)] = J(0, t)$.

Se ha mencionado entonces la existencia de tres operadores, L_J , L_C y L_V , que satisfacen la siguientes relaciones:

$$L_J[J(L, t)] = J(0, t)$$

$$L_C[J(L, t)] = C(0, t)$$

$$L_V[C(0, t)] = J(0, t)$$

de las cuales se desprende que

$$L_V[L_C[J(L, t)]] = L_J[J(L, t)]$$

a partir de lo cual puede obtenerse la relación entre éstos

$$L_V * L_C = L_J$$

donde el asterisco denota operador compuesto

Los desarrollos anteriores son válidos para cualquier tipo de perturbación a la entrada. Se tratará a continuación el caso particular de una señal de entrada sinusoidal de frecuencia ω_0 $J_e(t) = A \sin(\omega_0 t)$ ante la cual un sistema 'lineal' responde unívocamente con una señal de salida igualmente sinusoidal, de la misma frecuencia pero desfasada en el tiempo, del tipo $J_s(t) = B \sin(\omega_0 t + \phi)$. En donde A y B son las amplitudes de las señales de entrada y salida respectivamente y ϕ es el ángulo de desfase entre ellas. Si se aplica la transformada de Fourier a la señal de entrada se obtiene:

$$\text{T.F.}\{A \sin(\omega_0 t)\} = i \frac{A}{2} [\delta(\omega + \omega_0) - \delta(\omega - \omega_0)]$$

y para la señal de salida, sabiendo que $\sin(\alpha + \beta) = \sin(\alpha)\cos(\beta) + \sin(\beta)\cos(\alpha)$:

$$\text{T.F.}\{B \sin(\omega_0 t + \phi)\} = \frac{B}{2} \left\{ \sin(\phi) [\delta(\omega - \omega_0) + \delta(\omega + \omega_0)] + i \cos(\phi) [\delta(\omega + \omega_0) - \delta(\omega - \omega_0)] \right\}$$

Por la ec. II-6 se tiene que:

$$H(\omega) = \frac{\frac{B}{2} \left\{ \sin(\phi) [\delta(\omega - \omega_0) + \delta(\omega + \omega_0)] + i \cos(\phi) [\delta(\omega + \omega_0) - \delta(\omega - \omega_0)] \right\}}{i \frac{A}{2} [\delta(\omega + \omega_0) - \delta(\omega - \omega_0)]}$$

donde la parte real de $H(\omega)$ es:

$$\text{Re } H(\omega) = \frac{B}{A} \cos(\phi) \frac{\delta(\omega + \omega_0) - \delta(\omega - \omega_0)}{\delta(\omega + \omega_0) - \delta(\omega - \omega_0)}$$

y su parte imaginaria:

$$\text{Im } H(\omega) = -\frac{B}{A} \sin(\phi) \frac{\delta(\omega + \omega_0) + \delta(\omega - \omega_0)}{\delta(\omega + \omega_0) - \delta(\omega - \omega_0)}$$

para el caso en que $\omega = \omega_0$, y teniendo en cuenta que $\delta(\omega - \omega_0) = 0$ para $\omega \neq \omega_0$:

$$\text{Re } H(\omega_0) = \frac{B}{A} \cos(\phi)$$

$$\text{Im } H(\omega_0) = \frac{B}{A} \sin(\phi)$$

A partir de estas ecuaciones se distingue que el módulo de $H(\omega_0)$ es:

$$|H(\omega_0)| = \sqrt{\text{Re } H(\omega_0)^2 + \text{Im } H(\omega_0)^2} = B/A$$

y el ángulo de desfase:

$$\phi = \arctg[\text{Im } H(\omega_0)/\text{Re } H(\omega_0)]$$

En las medidas experimentales de impedancia electroquímica, conociendo las amplitudes de las señales de entrada y salida y el desfase entre ellas, es posible obtener los valores $H(\omega_0)$ experimentales.

Las funciones de transferencia, según se ha visto, surgen siempre de la relación causal que introduce la función de Green. Esto es una no localidad temporal o que la respuesta en un dado instante depende de la excitación a tiempos anteriores. Luego, la función de Green debe satisfacer

$$h(t - \tau) = 0 \quad \text{si } \tau > t$$

$H(\omega)$ es la representación en el dominio de la frecuencia de una función. Esta función contiene exactamente la misma información que la función original $h(t)$, sólo difieren en la manera de representarse (relaciones de reciprocidad de la integral de Fourier). Esta función así definida es la magnitud que se medirá experimentalmente en este trabajo empleando la técnica de impedancia electroquímica. En ella se encuentran las propiedades intrínsecas del sistema, como también la información sobre las condiciones de contorno existentes a la entrada y a la salida del material o en las distintas fases del sistema.

Calcular $H(\omega)$ y medirla experimentalmente, como un cociente de magnitudes transformadas (flujo o concentración) resulta entonces, por lo anterior, de primordial importancia.

II.3. Representación gráfica de la función de transferencia

Una de las formas comúnmente utilizadas para representar un número complejo en

forma cartesiana es el diagrama de Nyquist, esto es la parte real vs la parte imaginaria, de $H(\omega)$ en este caso.

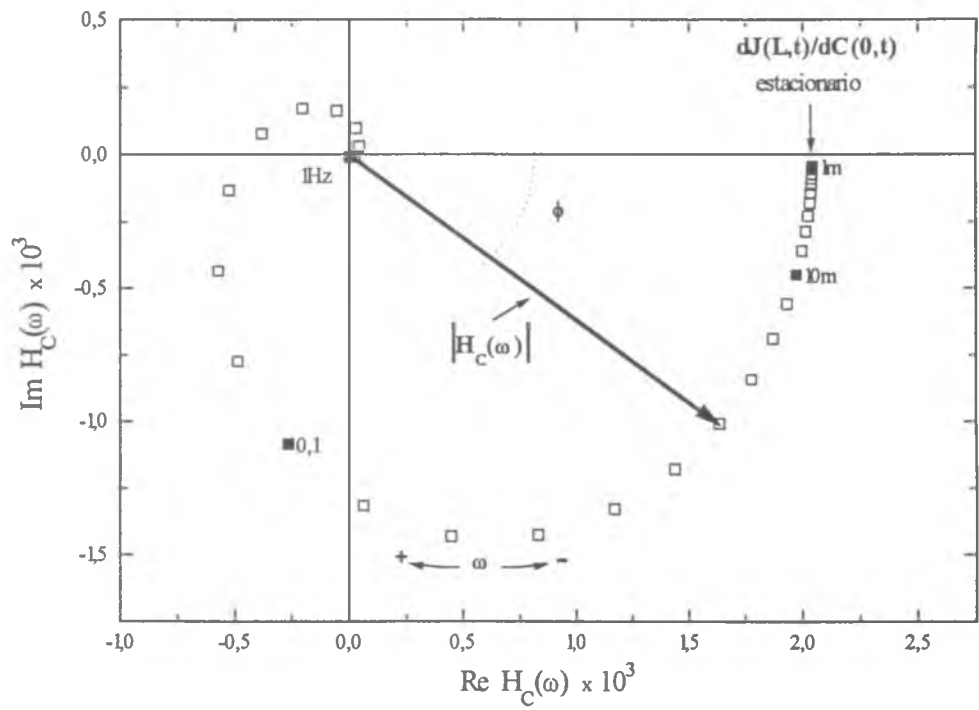


Fig. II.3: Diagrama de Nyquist teórico para una difusión simple en una monolámina
 $D=9 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ - $L=0,044 \text{ cm}$. Detalles del cálculo en el capítulo III.

La **Fig. II.3** muestra un diagrama de Nyquist esquemático de $H_C(\omega)$. El aspecto general es el característico para un proceso controlado por transporte de materia (difusión en este caso). En el límite de bajas frecuencias su valor es igual a $dJ(L,t)/dC(0,t)$ en el estado estacionario. En el límite de altas frecuencias la amplitud de $J(L,\omega)$ tiende a cero y con ella $H_C(\omega)$, indicando que los cambios que ocurren del lado de carga a frecuencias altas ($>10\text{Hz}$) no tienen influencia sobre la detección. Las frecuencias comprendidas en el intervalo entre estas frecuencias extremas serán aquí llamadas frecuencias características del diagrama.. En los diagramas de Nyquist cada punto representa una frecuencia determinada y sus coordenadas son las partes Real e Imaginaria que le corresponden. Estos puntos serán en general símbolos vacíos con excepción de los correspondientes a las de décadas enteras (10; 1; 0,1), que serán los mismos símbolos pero llenos, y su valor estará indicado al costado de éstos con las unidades correspondientes (Hz o mHz que denotaremos para simplificar la notación como ‘m’). Los puntos experimentales no se unirán con líneas, dejando éstas para representar los resultados de los ajustes de los modelos teóricos a los puntos experimentales. La ordenada y

la abcisa tendrán siempre la misma escala en un diagrama, de manera que la forma característica de éstos se independice del valor del módulo de la función de transferencia y facilite el análisis visual sobre el efecto de las variables experimentales.

El módulo de $H_C(\omega)$ para cada frecuencia (cociente de los módulos entre las señales de entrada y salida) está dado por la longitud del vector que une el centro de coordenadas ($\text{Re}=0, \text{Im}=0$) con el punto correspondiente a dicha frecuencia, y el ángulo de desfase ϕ (diferencia de fase entre las señales de entrada y salida) correspondiente es el ángulo formado por dicho vector con el eje real ($\text{tg}\phi=\text{Im}/\text{Re}$). Para un modelo sencillo como el representado en la **Fig. II.3** la magnitud de este ángulo depende del coeficiente de difusión y del espesor de la lámina, como se verá en el capítulo siguiente. Se pueden observar así, gráficamente, las influencias que sobre la permeación tienen las distintas variables experimentales, ya sea por un cambio en el tamaño o la apariencia de los diagramas, o por corrimientos en sus frecuencias características (cambios en ϕ).

II.4. Las relaciones de Kramers-Kronig

Los flujos y concentraciones son magnitudes reales, luego la respuesta $h(t)$ también lo es. Ahora, como $H(\omega)$ es por definición la transformada de Fourier de $h(t)$, $H(\omega)$ resulta ser una función analítica compleja parametrizada por ω , por lo que debe existir una relación entre sus partes real e imaginaria. Las relaciones entre ambas son las llamadas relaciones de Kramers-Kronig⁽¹⁾ y pueden ser utilizadas para verificar la validez de las mediciones experimentales.

Para su demostración se extiende $H(\omega)$ al plano complejo ($\omega = \alpha + i\beta$)

$$H(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} h(t) e^{-i\omega t} dt = \int_{-\infty}^0 h(t) e^{-i(\alpha+i\beta)t} dt$$

$H(\omega)$ es analítica sobre el semiplano inferior, por lo que se puede usar el teorema de Cauchy:

$$H(z) = \frac{1}{2\pi i} \oint_C \frac{H(\omega')}{\omega' - z} d\omega'$$

Con C un contorno cerrado dentro del semiplano inferior.

Si se elige este como el eje real más un semicírculo de radio infinito, y si se supone que $h(t)$ está acotada si t tiende a menos infinito, requisito físicamente razonable, se ve que no existe contribución de la semicircunferencia de radio infinito, puesto que el integrando se anula sobre ella, por lo tanto:

$$H(z) = \frac{i}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{H(\omega')}{\omega' - z} d\omega'$$

Siendo 'z' cualquier punto del semiplano inferior y estando la integral extendida al eje real. Si se supone ahora que 'z' esta muy próxima al eje real, $z = \omega - i\varepsilon$, la ecuación anterior se transforma en:

$$H(\omega) = \frac{i}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{H(\omega')}{\omega' - \omega + i\varepsilon} d\omega'$$

ec. II-8

donde ahora ω es una magnitud real, y el término $i\varepsilon$ recuerda que se ha creado una distorsión del contorno a lo largo del eje real describiendo una semicircunferencia infinitesimal por debajo de $\omega = \omega'$. Formalmente el denominador puede escribirse :

$$\frac{1}{\omega' - \omega + i\varepsilon} = P\left(\frac{1}{\omega' - \omega}\right) - \pi i \delta(\omega' - \omega)$$

ec. II-9

donde P significa parte principal. La función δ sirve para extraer la contribución de la pequeña semicircunferencia alrededor del polo $\omega = \omega'$. Usando la ec. II-9 la ec. II-8 queda :

$$H(\omega) = \frac{i}{\pi} P \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{H(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega'$$

Las partes real e imaginaria de esta son :

$$\begin{aligned} \text{Re } H(\omega) &= -\frac{1}{\pi} P \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\text{Im } H(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega' \\ \text{Im } H(\omega) &= \frac{1}{\pi} P \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\text{Re } H(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega' \end{aligned}$$

ec. II-10

Estas son las relaciones de Kramers-Kronig que fueron deducidas por primera vez, en forma independientemente, por H.A. Kramers (1927) y R.de L. Kronig (1926) en temas relacionados con Electrodinámica.

Obsérvese que la función de transferencia cumple la siguiente propiedad de simetría:

$$H(\omega) = H^*(-\omega^*)$$

ec. II-11

donde el asterisco denota el conjugado. En efecto, teniendo en cuenta que:

$$H(-\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} h(t) e^{i\omega t} dt$$
$$H^*(\omega^*) = \int_{-\infty}^{+\infty} h(t) e^{(-i\omega^*t)^*} dt$$

y como $i\omega t = (-i\omega^* t)^*$, se demuestra la validez de la ec. II-11. Consecuentemente $\text{Re}H(\omega)$ es par en ω mientras que $\text{Im}H(\omega)$ es impar. De este modo, si se multiplica el numerador y el denominador en las integrales anteriores por $(\omega' + \omega)$, y teniendo en cuenta que la integral sobre todo el eje real de una función impar es nula, mientras que la misma integral sobre una función par es dos veces la integral de cero a infinito, es sencillo demostrar que las integrales presentes en las ec. II-10 pueden escribirse de modo que aparezcan únicamente frecuencias positivas:

$$\text{Re} H(\omega) = -\frac{2}{\pi} \int_0^{+\infty} \frac{\omega' \text{Im} H(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega'$$
$$\text{Im} H(\omega) = \frac{2\omega}{\pi} \int_0^{+\infty} \frac{\text{Re} H(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega'$$

que dichas relaciones no se satisfagan en una medición experimental implicará un error en el sistema de medición.

II.5. Bibliografía

(1)- J. D. Jackson, Classical Electrodynamics, 2nd. Edition, N.Y., J. Willey 1975 Capítulo 7.

Capítulo III

III. Cálculo de la función de transferencia para diferentes modelos

En este capítulo se desarrollan las expresiones matemáticas de las funciones de transferencia aplicando diferentes modelos teóricos (difusión pura, difusión y migración, presencia de campos eléctricos altos, presencia de trampas). Se resuelve inicialmente un sistema general compuesto por ‘n’ láminas adyacentes que servirá como base para los modelos más sencillos de aplicación práctica (monolámina y bilámina, etc.).

III.1. Sistemas Multilaminados

Se calculará a continuación la función de transferencia de un sistema compuesto por ‘n’ láminas de distintos metales, cada una de espesor L_i , como muestra la **Fig. III.1**. Cada lámina tendrá su coeficiente de difusión D_i , suponiendo que en cada fase del sistema se cumple la ley de Fick., y que no existen en el interior del sistema campos eléctricos, ni fuerza de arrastre alguna, como tampoco fuentes ni sumideros de hidrógeno.

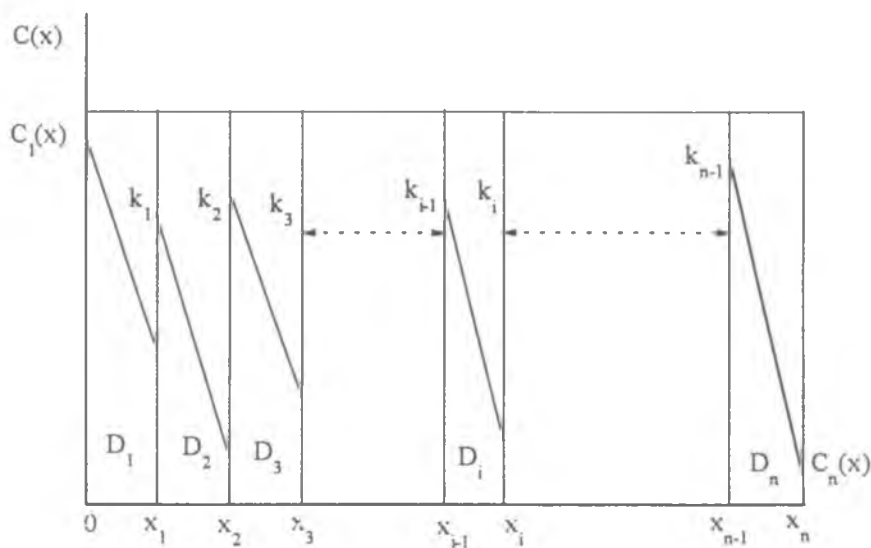


Fig. III.1 Perfiles estacionarios de concentración en un sistema multilaminado, cada interfase x_i tiene asociada una constante equilibrio k_i , mientras que cada lámina posee su coeficiente de difusión propio.

Para encontrar la solución general, se calculará la función de transferencia para cada lámina individualmente, y luego se unirán para obtener la solución total. Se supone que en la

lámina i -ésima existe inicialmente un perfil de concentración estacionario. Luego se genera una perturbación sobre este estado estacionario; consecuentemente, el flujo en la lámina i -ésima será suma de dos contribuciones $J^e + J_i(x, t)$, donde J^e es el flujo estacionario (que en estado estacionario es igual en todas las láminas) y $J_i(x, t)$ el flujo producto de la perturbación en la i -ésima lámina. Análogamente la concentración será suma de dos contribuciones $C_i^e(x) + C_i(x, t)$, donde $C_i^e(x)$ es la concentración del estado estacionario y $C_i(x, t)$ es producto de la perturbación mencionada. Como se demostró en el capítulo anterior, $C_i^e(x)$ es un perfil lineal y satisface trivialmente la Ley de Fick. De este modo, sólo se considera el flujo y la concentración generados por la perturbación, que cumplen con:

$$\frac{\partial C_i(x, t)}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 C_i(x, t)}{\partial x^2}$$

ec. -III-1

Aplicando la transformada de Fourier a la ec. -III-1 y teniendo en cuenta que :

$$\frac{\partial C_i(x, \omega)}{\partial t} = i\omega C_i(x, \omega) \quad \text{Donde,} \quad C_i(x, \omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} C_i(x, t) e^{-i\omega t} dt$$

la ec. -III-1 queda :

$$i\omega C_i(x, \omega) = D_i \frac{\partial^2 C_i(x, \omega)}{\partial x^2}$$

cuya solución general es: $C_i(x, \omega) = A(\omega)e^{\alpha_i x} + B(\omega)e^{-\alpha_i x}$

donde $\alpha_i = (i\omega/D_i)^{1/2}$, mientras que $A(\omega)$ y $B(\omega)$ se determinan de las condiciones de contorno.

Si las concentraciones en los extremos de la lámina i -ésima son $C_i(x_i, t)$ y $C_i(x_{i-1}, t)$, (*Fig. III.1*), al aplicarles la transformada de Fourier quedan como $C_i(x_i, \omega)$ y $C_i(x_{i-1}, \omega)$, con lo cual se pueden escribir $A(\omega)$ y $B(\omega)$ en función de $C_i(x_i, \omega)$ y $C_i(x_{i-1}, \omega)$. De este modo la transformada de la concentración es:

$$C_i(x, \omega) = \frac{C_i(x_i, \omega)\sinh[\alpha_i(x - x_{i-1})] - C_i(x_{i-1}, \omega)\sinh[\alpha_i(x - x_i)]}{\sinh(\alpha_i L_i)}$$

con $L_i = x_i - x_{i-1}$

que da el valor que toma la transformada de Fourier de la concentración en cualquier punto de la lámina i -ésima, y a partir de ella se puede calcular la transformada de Fourier del flujo en dicha lámina teniendo en cuenta que :

$$J_i(x, \omega) = -D_i \frac{\partial C_i(x, \omega)}{\partial x}$$

o sea que :

$$J_i(x, \omega) = -D_i \alpha_i \left\{ \frac{C_i(x_i, \omega) \cosh[\alpha_i(x - x_{i-1})] - C_i(x_{i-1}, \omega) \cosh[\alpha_i(x - x_i)]}{\sinh(\alpha_i L_i)} \right\}$$

ec. III-2

Donde

$$J_i(x, \omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} J_i(x, t) e^{-i\omega t} dt$$

Con lo cual la función de transferencia de flujo para la lámina i-ésima es:

$$H_i(\omega) = \frac{J_i(x_i, \omega)}{J_i(x_{i-1}, \omega)} = \frac{C_i(x_i, \omega) \cosh(\alpha_i L_i) - C_i(x_{i-1}, \omega)}{C_i(x_i, \omega) - C_i(x_{i-1}, \omega) \cosh(\alpha_i L_i)}$$

ec. III-3

Suponiendo que no se acumula materia en las interfases, o sea que $J_i(x_i, \omega) = J_{i+1}(x_i, \omega)$, se puede escribir para la última lámina 'n':

$$J_n(x_n, \omega) = H_n(\omega) J_n(x_{n-1}, \omega)$$

pero $J_n(x_{n-1}, \omega) = J_{n-1}(x_{n-1}, \omega) = H_{n-1} J_{n-1}(x_{n-2}, \omega)$

entonces :

$$J_n(x_n, \omega) = H_n(\omega) H_{n-1}(\omega) J_{n-1}(x_{n-2}, \omega)$$

de lo que se desprende que:

$$J_n(x_n, \omega) = H_n(\omega) H_{n-1}(\omega) H_{n-2}(\omega) \cdots H_1(\omega) J_1(0, \omega)$$

$J_n(x_n, \omega)$ y $J_1(0, \omega)$ son los flujos de salida y entrada respectivamente, por lo tanto la función de transferencia de flujo de este sistema es :

$$H_J(\omega) = \frac{J_n(x_n, \omega)}{J_1(0, \omega)} = \prod_{i=1}^n H_i(\omega)$$

Con lo que se ha demostrado que *cuando se tiene un sistema multilaminado (en serie) la función de transferencia es el producto de las funciones de transferencia de cada lámina.*

En forma semejante, si se considera el caso de un sistema multilaminado en paralelo (ahora el flujo en vez de ser perpendicular a las interfases resulta paralelo), la función de transferencia del sistema será la suma de las funciones individuales. Pero esta situación no resulta de interés.

Se puede dar una expresión general de la función de transferencia de flujo del sistema multilaminado en serie teniendo en cuenta la ec. III-3:

$$H_J(\omega) = \frac{D_n \alpha_n \sinh(\alpha_1 L_1)}{D_1 \alpha_1 \sinh(\alpha_n L_n)} \left[\frac{C_n(x_n, \omega) \cosh(\alpha_n L_n) - C_n(x_{n-1}, \omega)}{C_1(x_1, \omega) - C_1(0, \omega) \cosh(\alpha_1 L_1)} \right]$$

$C(x_n, \omega)$ y $C_1(0, \omega)$ son condiciones de contorno conocidas o controlables, no siéndolo $C_n(x_{n-1}, \omega)$ y $C_1(x_1, \omega)$. Para expresar estas dos variables en función de parámetros conocidos es necesario conocer las condiciones de contorno en las interfases que separan las láminas. La no acumulación de materia en dichas interfases es una de las condiciones:

$$J_i(x_i, \omega) = J_{i+1}(x_i, \omega) \quad \text{con } i=1, \dots, n-1.$$

Puesto que el sistema compuesto por n láminas tiene $n-1$ interfases, y por cada interfase dos incógnitas $C_i(x_i, \omega)$ y $C_{i+1}(x_i, \omega)$ (*Fig. III.1*), el número total de incógnitas es $2(n-1)$. Para conocerlas se necesita igual número de ecuaciones. De la conservación de los flujos en las interfases se obtienen $n-1$ ecuaciones. Si se supone equilibrio en las interfases (igualdad de los potenciales químicos, ver apéndice C) se pueden obtener las $n-1$ ecuaciones restantes:

$$\begin{aligned} \mu_i(x_i, t) &= \mu_{i+1}(x_i, t) \\ \mu_i^0 + RT \ln C_i(x_i, t) &= \mu_{i+1}^0 + RT \ln C_{i+1}(x_i, t) \end{aligned}$$

ec. III-4

donde $\mu_i(x_i, t)$ y $\mu_{i+1}(x_i, t)$ son los potenciales químicos en las fases 'i' e 'i+1' evaluados en la interfase ubicada en x_i , y μ_i^0 y μ_{i+1}^0 son los respectivos estados de referencia. De la ec. III-4 se desprende que en dichas interfases se satisface la siguiente relación $C_i(x_i, t) = k_i C_{i+1}(x_i, t)$ donde k_i depende de la temperatura y de las constantes de la ec. III-4.

Resumiendo, se tiene para una multilamina el siguiente sistema de ecuaciones, tras haber transformado las condiciones de contorno en las interfases:

$$\begin{aligned} J_i(x_i, \omega) &= J_{i+1}(x_i, \omega) \\ C_i(x_i, \omega) &= k_i C_{i+1}(x_i, \omega) \end{aligned} \quad \text{con } i=1, \dots, n-1$$

ec. III-5

con lo que se tienen determinadas las incógnitas $C_i(x_i, t)$, y por lo tanto la función de transferencia de flujo está formalmente determinada.

Del mismo modo, se puede calcular la función de transferencia de concentración recurriendo a su definición: *el cociente entre el flujo transformado a la salida y la concentración transformada a la entrada*. La función de transferencia de la primera lámina es de concentración, mientras que las demás son de flujo:

$$H_C(\omega) = \frac{J_n(x_n, \omega)}{C_1(0, \omega)} = H_{C_1}(\omega) \prod_{i=2}^n H_i(\omega)$$

donde :

$$H_{C_1} = \frac{J_1(x_1, \omega)}{C_1(0, \omega)}, \text{ y } H_i \text{ está dado por la ec. III-3}$$

Se puede entonces deducir una expresión general:

$$H_C(\omega) = \frac{-D_n \alpha_n [C_n(x_n, \omega) \cosh(\alpha_n L_n) - C_n(x_{n-1}, \omega)]}{C_1(0, \omega) \sinh(\alpha_1 L_1)}$$

donde nuevamente se conoce $C_n(x_n, \omega)$ y $C_1(0, \omega)$, que son las condiciones de contorno impuestas externamente, mientras que para conocer $C_n(x_{n-1}, \omega)$ habrá que resolver el sistema de ecuaciones dado en las ec. III-5.

Finalmente, se puede calcular la función de transferencia de vínculo (Capítulo II) para el sistema multilaminado:

$$H_V(\omega) = \frac{H_J(\omega)}{H_C(\omega)} = \frac{C_1(0, \omega)}{J_1(0, \omega)} = -\frac{C_1(0, \omega) \sinh(\alpha_1 L_1)}{D_1 \alpha_1 [C_1(0, \omega) \cosh(\alpha_1 L_1) - C_1(L_1, \omega)]}$$

para conocer $C_1(L_1, \omega)$ será necesario resolver ec. III-5.

III.2. Sistemas compuestos por una sola lámina

Cuando se analizaron las funciones de transferencia para el sistema multilaminado se halló una expresión de $H_i(\omega)$ para la lámina i -ésima (ec. III-3). Por lo tanto, la *función de transferencia de flujo de una monolámina* es:

$$H_J(\omega) = \frac{C(L, \omega) \cosh(\alpha L) - C(0, \omega)}{C(L, \omega) - C(0, \omega) \cosh(\alpha L)}$$

Mientras que la *función de transferencia de concentración* es:

$$H_C(\omega) = \frac{-D\alpha [C(L, \omega) \cosh(\alpha L) - C(0, \omega)]}{C(0, \omega) \sinh(\alpha L)}$$

donde $\alpha = (i\omega/D)^{1/2}$, con D el coeficiente de difusión y L el espesor de la única lámina.

Si se considera una oxidación completa del hidrógeno que llega a la superficie de detección se puede suponer que $C(L, t) = 0$, entonces las ecuaciones anteriores quedan como:

$$H_J(\omega) = \frac{1}{\cosh(\alpha L)} \quad \text{y} \quad H_C(\omega) = \frac{D\alpha}{\sinh(\alpha L)}$$

Siendo función de transferencia de vínculo:

$$H_V(\omega) = \frac{H_J(\omega)}{H_C(\omega)} = \frac{\tanh(\alpha L)}{D\alpha}$$

En esta situación particular cuando la condición de contorno impuesta en $x = L$ es de concentración nula, las funciones de transferencia resultan independientes de la condición de contorno impuesta en el otro extremo ($x = 0$).

Una de las formas comúnmente utilizadas para representar un número complejo en forma cartesiana es el diagrama de Nyquist (parte real vs parte imaginaria, de $H(\omega)$):

Función de transferencia de flujo

$$\text{Re } H_J(\omega) = \frac{\cosh(\theta L) \cos(\theta L)}{[\cosh(\theta L) \cos(\theta L)]^2 + [\sinh(\theta L) \sin(\theta L)]^2}$$

$$\text{Im } H_J(\omega) = \frac{-\sinh(\theta L) \sin(\theta L)}{[\cosh(\theta L) \cos(\theta L)]^2 + [\sinh(\theta L) \sin(\theta L)]^2}$$

Función de transferencia de concentración

$$\text{Re } H_C(\omega) = \frac{D\theta[\sinh(\theta L) \cos(\theta L) + \cosh(\theta L) \sin(\theta L)]}{[\cosh(\theta L) \sin(\theta L)]^2 + [\sinh(\theta L) \cos(\theta L)]^2}$$

$$\text{Im } H_C(\omega) = \frac{D\theta[\sinh(\theta L) \cos(\theta L) - \cosh(\theta L) \sin(\theta L)]}{[\cosh(\theta L) \sin(\theta L)]^2 + [\sinh(\theta L) \cos(\theta L)]^2}$$

ec. III-6

Función de transferencia de vínculo

$$\text{Re } H_V(\omega) = \frac{\sinh(\theta L) \cosh(\theta L) + \sin(\theta L) \cos(\theta L)}{D\theta[2 \cosh^2(\theta L) \cos^2(\theta L) + 2 \sinh^2(\theta L) \sin^2(\theta L)]}$$

$$\text{Im } H_V(\omega) = \frac{\cos(\theta L) \sin(\theta L) - \cosh(\theta L) \sinh(\theta L)}{D\theta[2 \cosh^2(\theta L) \cos^2(\theta L) + 2 \sinh^2(\theta L) \sin^2(\theta L)]}$$

$$\text{con} \quad \theta = \sqrt{\frac{\omega}{2D}}$$

En las **Fig. III.2** se muestran los diagramas de Nyquist de las funciones de transferencia de concentración, flujo y vínculo del sistema de monolamina, para: $D = 9 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, $L = 200 \mu\text{m}$, $f_{\text{inicial}} = 10^{-3} \text{ Hz}$, y $f_{\text{final}} = 10 \text{ Hz}$.

Teniendo en cuenta las ec. III-6 se puede obtener una expresión del ángulo de desfase que es muy útil para el cálculo de D .

para flujo:

$$\text{tg}\phi = \frac{\text{Im } H_J(\omega)}{\text{Re } H_J(\omega)} = -\text{tgh}\left(\sqrt{\frac{\omega L^2}{2D}}\right) \text{tg}\left(\sqrt{\frac{\omega L^2}{2D}}\right)$$

para concentración:

$$\text{tg}\phi = \frac{\text{Im } H_C(\omega)}{\text{Re } H_C(\omega)} = \frac{\text{tgh}\left(\sqrt{\frac{\omega L^2}{2D}}\right) - \text{tg}\left(\sqrt{\frac{\omega L^2}{2D}}\right)}{\text{tgh}\left(\sqrt{\frac{\omega L^2}{2D}}\right) + \text{tg}\left(\sqrt{\frac{\omega L^2}{2D}}\right)}$$

ec. III-7

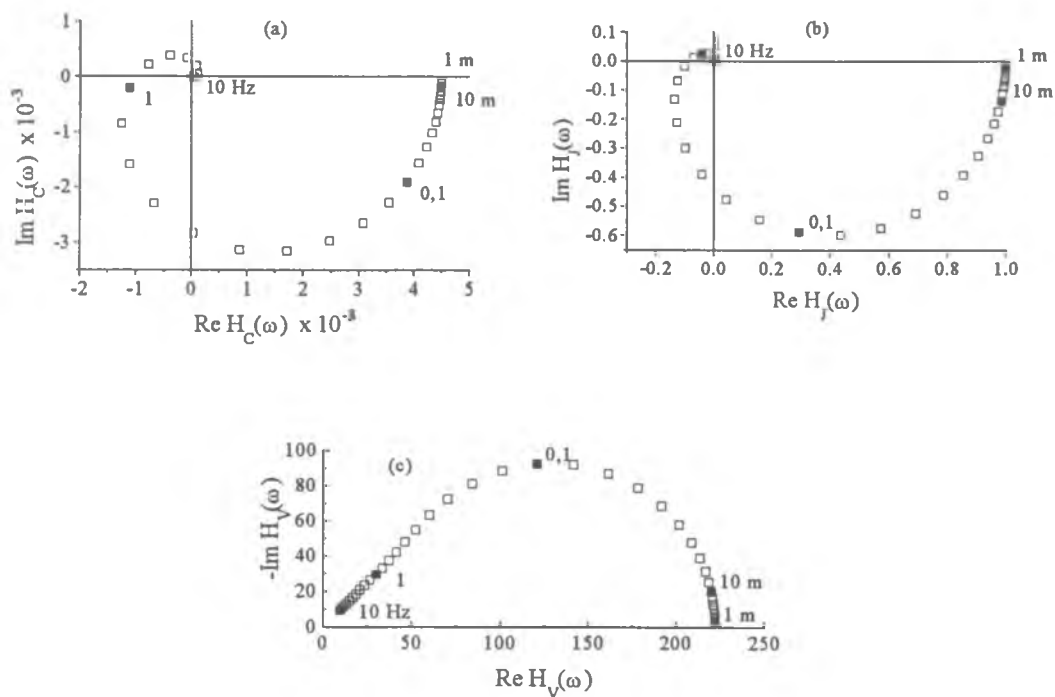


Fig. III.2 Diagramas de Nyquist para las funciones de transferencia del sistema monolámina. (a) de concentración, (b) de flujo, y (c) de vínculo

Obsérvese que en los dos casos $\text{tg}\phi$ es sólo función del argumento $\sqrt{\omega L^2 / 2D}$. Si para cada frecuencia medida, del valor experimental de $\text{tg}\phi$, se calcula el argumento con las ec. III-7 se puede calcular el D de la regresión lineal de éste con la $\sqrt{\omega}$, siendo la pendiente de la recta igual a $\sqrt{L^2 / 2D}$ y la ordenada al origen igual a cero.

III.3. Presencia de películas superficiales

El modelo de monolámina es aplicable sólo para metales que no formen una película pasiva superficial en la superficie de detección al aplicarle el potencial anódico necesario para la oxidación del hidrógeno que atraviesa la lámina (Pd y aleaciones Pd/Ag). En metales como el Fe se forma una película de óxido semiconductor, y por lo tanto es de esperar que presente en su interior un campo eléctrico intenso. Según el modelo de Pyun *et al*⁽¹⁾, la existencia de un óxido en la superficie de detección sólo cambia la condición de contorno en dicha cara:

$$J(L,t) = k C(L,t) \quad \text{con } k = \text{cte.}$$

Si se considera que al ingresar al óxido el hidrógeno sufre una ionización, la presencia del campo eléctrico alterará las propiedades de transporte del hidrógeno y el mecanismo de transporte deja de ser difusivo. En el Apéndice B se calcula con detalle cómo afecta este

hecho al flujo de hidrógeno, y en condiciones de campo alto se llega a la condición de contorno anterior de proporcionalidad del flujo con la concentración, en donde la constante de proporcionalidad 'k', entre otras cosas es proporcional al campo eléctrico.

Utilizando la condición de contorno de campo alto resulta:

Función de transferencia de flujo a campo alto

$$H_J(\omega) = \frac{k}{k \cosh(\alpha L) + \alpha D \sinh(\alpha L)} \quad , \text{ con } \alpha = \sqrt{\frac{i\omega}{D}}$$

$$\text{Re } H_J = \frac{k}{\det^2} \{k \cosh(\theta L) \cos(\theta L) + \theta D [\sinh(\theta L) \cos(\theta L) - \cosh(\theta L) \sin(\theta L)]\}$$

$$\text{Im } H_J = -\frac{k}{\det^2} \{k \sinh(\theta L) \sin(\theta L) + \theta D [\sinh(\theta L) \cos(\theta L) + \cosh(\theta L) \sin(\theta L)]\}$$

donde:

$$\det^2 = \{k \cosh(\theta L) \cos(\theta L) + \theta D [\sinh(\theta L) \cos(\theta L) - \cosh(\theta L) \sin(\theta L)]\}^2 + \\ + \{k \sinh(\theta L) \sin(\theta L) + \theta D [\sinh(\theta L) \cos(\theta L) + \cosh(\theta L) \sin(\theta L)]\}^2$$

Función de transferencia de concentración a campo alto

$$H_C(\omega) = \frac{Dk\alpha}{k \sinh(\alpha L) + \alpha D \cosh(\alpha L)} \quad \text{con } \alpha = \sqrt{\frac{i\omega}{D}}$$

$$\text{Re } H_C = \frac{Dk\theta}{\det^2} \{k [\sinh(\theta L) \cos(\theta L) + \cosh(\theta L) \sin(\theta L)] + 2D\theta \cosh(\theta L) \cos(\theta L)\}$$

$$\text{Im } H_C = \frac{Dk\theta}{\det^2} \{k [\sinh(\theta L) \cos(\theta L) - \cosh(\theta L) \sin(\theta L)] - 2D\theta \sinh(\theta L) \sin(\theta L)\}$$

Donde:

$$\det^2 = \{k \sinh(\theta L) \cos(\theta L) + D\theta [\cosh(\theta L) \cos(\theta L) - \sinh(\theta L) \sin(\theta L)]\}^2 + \\ + \{k \cosh(\theta L) \sin(\theta L) + D\theta [\sinh(\theta L) \cos(\theta L) + \cosh(\theta L) \sin(\theta L)]\}^2$$

$$\text{con } \theta = \sqrt{\frac{\omega}{2D}}$$

En las **Fig. III.3** se presentan los diagramas de Nyquist de las funciones de transferencia de concentración y de flujo para una monolamina con condición de contorno de campo alto, para $D = 9 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, $L = 200 \text{ } \mu\text{m}$, $f \text{ inicial} = 10^{-4} \text{ Hz}$, $f \text{ final} = 10 \text{ Hz}$, y $k = 10^{-4} \text{ cm s}^{-1}$:

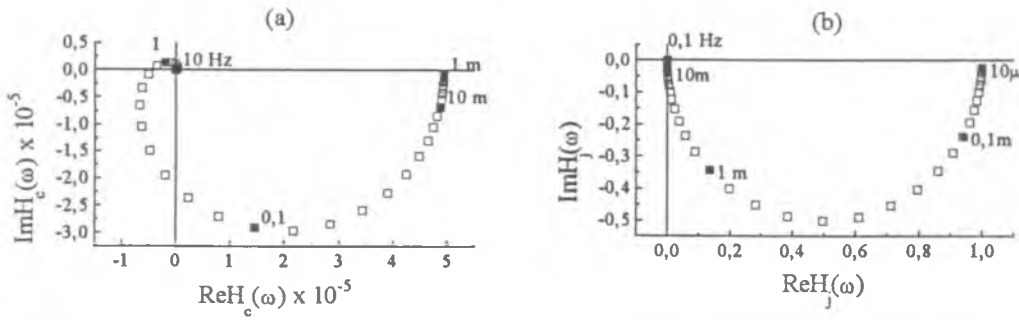


Fig. III.3 Diagramas de Nyquist para las funciones de transferencia de un sistema monolamina bajo campo alto, (a) de concentración y (b) de flujo.

III.4. Sistemas Bilaminados

Considérese un sistema compuesto por dos láminas de espesores L_1 y L_2 ; los átomos de hidrógeno en su camino de difusión se encontrarán con la superficie de contacto entre las dos láminas. Se supone que en dicha superficie se cumple la igualdad de potenciales químicos, y la no acumulación de materia (como fue expuesto anteriormente).

Nuevamente se consideran dos condiciones de contorno de interés en el lado de detección, asociadas a la formación de una película de óxido, la cual puede localizarse ahora no sólo a la salida sino también entre las láminas.

De este modo se tienen las funciones de transferencia de concentración y de flujo con y sin condición de campo alto para una bilamina.

1.- Para la **bilamina a concentración** se tiene:

$$H_c(\omega) = \frac{2D_1D_2\alpha\beta}{[D_1\alpha k + D_2\beta]\sinh(\alpha L_1 + \beta L_2) - [D_1\alpha k - D_2\beta]\sinh(\alpha L_1 - \beta L_2)}$$

donde D_1 y D_2 son los coeficientes de difusión de cada lámina, mientras que:

$$\alpha = \sqrt{\frac{i\omega}{D_1}} \quad \text{y} \quad \beta = \sqrt{\frac{i\omega}{D_2}}$$

y k es la constante de interfase que surge del equilibrio propuesto en ella.

Separando en parte real e imaginaria se tiene:

$$\text{Re } H_c(\omega) = \frac{4D_1D_2\theta_1\theta_2}{(A+B)^2 + (C+D)^2} (A+B)$$

$$\text{Im } H_c(\omega) = \frac{4D_1D_2\theta_1\theta_2}{(A+B)^2 + (C+D)^2} (C+D)$$

donde:

$$\begin{aligned}
A &= (D_2\theta_2 + D_1\theta_1k)[\sinh(+)\cos(+)+\cosh(+)\sin(+)] \\
B &= (D_2\theta_2 - D_1\theta_1k)[\sinh(-)\cos(-)+\cosh(-)\sin(-)] \\
C &= (D_2\theta_2 + D_1\theta_1k)[\sinh(+)\cos(+)-\cosh(+)\sin(+)] \\
D &= (D_2\theta_2 - D_1\theta_1k)[\sinh(-)\cos(-)+\cosh(-)\sin(-)]
\end{aligned}$$

con:

$$\theta_i = \sqrt{\frac{\omega}{2D_i}}, \quad i = 1, 2$$

$$(+) = (\theta_1 L_1 + \theta_2 L_2) \quad , \quad (-) = (\theta_1 L_1 - \theta_2 L_2)$$

2.- Análogamente para la *bilamina a flujo* se puede demostrar que:

$$H_J(\omega) = \frac{2D_2\beta}{[D_2\beta + D_1\alpha k]\cosh(\alpha L_1 + \beta L_2) + [D_2\beta - D_1\alpha k]\cosh(\alpha L_1 - \beta L_2)}$$

donde D_1 y D_2 son los coeficientes de difusión, mientras que α , β y k tienen idéntica definición que en el caso anterior. Por cuestiones prácticas se separarán en parte real e imaginaria:

$$\begin{aligned}
\text{Re } H_J(\omega) &= \frac{4D_2\theta_2(A+B)}{(A+B-C-D)^2 + (A+B+C+D)^2} \\
\text{Im } H_J(\omega) &= \frac{-4D_2\theta_2(C+D)}{(A+B-C-D)^2 + (A+B+C+D)^2}
\end{aligned}$$

con:

$$\begin{aligned}
A &= (D_2\theta_2 + D_1\theta_1k)\cosh(\theta_1 L_1 + \theta_2 L_2)\cos(\theta_1 L_1 + \theta_2 L_2) \\
B &= (D_2\theta_2 - D_1\theta_1k)\cosh(\theta_2 L_2 - \theta_1 L_1)\cos(\theta_2 L_2 - \theta_1 L_1) \\
C &= (D_2\theta_2 + D_1\theta_1k)\sinh(\theta_1 L_1 + \theta_2 L_2)\sin(\theta_1 L_1 + \theta_2 L_2) \\
D &= (D_2\theta_2 - D_1\theta_1k)\sinh(\theta_2 L_2 - \theta_1 L_1)\sin(\theta_2 L_2 - \theta_1 L_1)
\end{aligned}$$

donde las definiciones de θ_1 y θ_2 son idénticas al caso anterior.

3.- Mientras que para un sistema bilamina, donde además existe una película de óxido, se tiene que *la función de transferencia de concentración a campo alto* es:

$$H_{O_c}(\omega) = \frac{2D_1D_2\alpha\beta p}{\det}$$

con:

$$\begin{aligned}
\det &= p[(D_2\beta + D_1\alpha k)\sinh(\beta L_2 + \alpha L_1) - (D_2\beta - D_1\alpha k)\sinh(\beta L_2 - \alpha L_1)] + \\
&\quad + D_2\beta[(D_2\beta + D_1\alpha k)\cosh(\beta L_2 + \alpha L_1) - (D_2\beta - D_1\alpha k)\cosh(\beta L_2 - \alpha L_1)]
\end{aligned}$$

donde “ k ” es la constante de interfase, y “ p ” la constante de campo alto, además:

$$\alpha = \sqrt{\frac{i\omega}{D_1}} \quad , \quad \beta = \sqrt{\frac{i\omega}{D_2}}$$

Si se separa en parte real e imaginaria se obtiene:

$$\operatorname{Re} Ho_c(\omega) = \frac{4D_1D_2\theta_1\theta_2pB}{A^2 + B^2}$$

$$\operatorname{Im} Ho_c(\omega) = \frac{4D_1D_2\theta_1\theta_2pA}{A^2 + B^2}$$

con:

$$A = p\{(D_2\theta_2 + D_1k\theta_1)[\sinh(+)\cos(+)-\cosh(+)\sin(+)] + \\ -(D_2\theta_2 - D_1k\theta_1)[\sinh(-)\cos(-)-\cosh(-)\sin(-)]\} + \\ +2D_2\theta_2[(D_2\theta_2 + D_1k\theta_1)\sinh(+)\sin(+)-(D_2\theta_2 - D_1k\theta_1)\sinh(-)\sin(-)]$$

$$B = p\{(D_2\theta_2 + D_1k\theta_1)[\sinh(+)\cos(+)+\cosh(+)\sin(+)] + \\ -(D_2\theta_2 - D_1k\theta_1)[\sinh(-)\cos(-)+\cosh(-)\sin(-)]\} + \\ +2D_2\theta_2[(D_2\theta_2 + D_1k\theta_1)\cosh(+)\cos(+)-(D_2\theta_2 - D_1k\theta_1)\cosh(-)\cos(-)]$$

En estas expresiones (+), (-), θ_1 y θ_2 tienen las definiciones ya dadas en los casos anteriores.

4.- Finalmente la expresión correspondiente de la *función de transferencia de flujo para una bilamina con campo alto* es:

$$Ho_J(\omega) = \frac{2D_2\beta p}{\det}$$

$$\det = p[(D_2\theta_2 - D_1k\theta_1)\cosh(\beta L_2 - \alpha L_1) + (D_2\theta_2 + D_1k\theta_1)\cosh(\beta L_2 + \alpha L_1)] + \\ D_2\beta[(D_2\theta_2 + D_1k\theta_1)\sinh(\beta L_2 + \alpha L_1) + (D_2\theta_2 - D_1k\theta_1)\sinh(\beta L_2 - \alpha L_1)]$$

donde D_1 y D_2 son los coeficientes de difusión de las respectivas láminas, p es la constante de campo alto, β y α tienen la definición anteriormente dada, mientras que L_1 y L_2 son los espesores de ambas láminas.

Si se separa esta expresión en parte real e imaginaria se obtiene:

$$\operatorname{Re} Ho_J(\omega) = \frac{2D_2\theta_2(A+B)}{A^2 + B^2}$$

$$\operatorname{Im} Ho_J(\omega) = \frac{2D_2\theta_2(A-B)}{A^2 + B^2}$$

donde A y B tienen la siguiente definición:

$$A = p\{(D_2\theta_2 + D_1k\theta_1)[\cosh(+)\cos(+)-\sinh(+)\sin(+)] + \\ +(D_2\theta_2 - D_1k\theta_1)[\cosh(-)\cos(-)-\sinh(-)\sin(-)]\} + \\ -2D_2\theta_2[(D_2\theta_2 + D_1k\theta_1)\cosh(+)\sin(+)+(D_2\theta_2 - D_1k\theta_1)\cosh(-)\sin(-)]$$

$$B = p\{(D_2\theta_2 + D_1k\theta_1)[\cosh(+)\cos(+)+\sinh(+)\sin(+)] + \\ +(D_2\theta_2 - D_1k\theta_1)[\cosh(-)\cos(-)+\sinh(-)\sin(-)]\} + \\ +2D_2\theta_2[(D_2\theta_2 + D_1k\theta_1)\sinh(+)\cos(+)+(D_2\theta_2 - D_1k\theta_1)\sinh(-)\cos(-)]$$

donde (+), (-), k , p , θ_1 y θ_2 tiene las definiciones anteriores.

5.- Para terminar con el análisis de sistemas compuestos por dos láminas se tratará un sistema en el cual existe un flujo difusivo puro en una lámina, mientras que en la otra existe un flujo mixto suma de un proceso difusivo más un proceso de arrastre de los iones por un campo. Esto ya fue analizado cuando se abordó la difusión en redes con presencia de campos eléctricos, y se trataría entonces de un proceso difusivo a campo bajo (Apéndice B).

Se considera que el transporte de hidrógeno obedece en la primera lámina a la ley de Fick, mientras que en la segunda a la siguiente ecuación diferencial:

$$\frac{\partial C_2(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C(x, t)}{\partial x^2} - h \frac{\partial C(x, t)}{\partial x}$$

Siendo el flujo de hidrógeno:

$$\vec{J}(x, t) = -D \vec{\nabla} C(x, t) + \vec{h} C(x, t)$$

donde h es un vector con la dirección del campo, y en principio no depende de ' x ' ni de ' t ', lo que implica la presencia de un campo eléctrico uniforme y constante en el interior de la lámina donde existe el fenómeno de transporte mixto.

Por conservación de la masa, y el teorema de Gauss se tiene que:

$$\oint \vec{J} \cdot d\vec{S} = \oint \vec{\nabla} J dV = - \oint \frac{\partial C(x, t)}{\partial t} dV$$

de esta relación sale la ecuación diferencial en cuestión para el caso unidimensional que interesa.

Aplicando la Transformada de Fourier en el tiempo a la ecuación diferencial se obtiene:

$$\frac{\partial^2 C(x, \omega)}{\partial x^2} - \frac{h}{D} \frac{\partial C(x, \omega)}{\partial x} - \frac{i\omega}{D} C(x, \omega) = 0$$

con lo que se ha obtenido una ecuación diferencial lineal de segundo orden a coeficientes constantes. Las raíces de su ecuación característica son:

$$r = \frac{h}{2D} \left(1 \pm \sqrt{1 + \frac{4i\omega D}{h^2}} \right)$$

Por cuestiones de comodidad de manejo algebraico se realiza el siguiente cambio de variables:

$$\hbar = \frac{h}{2D}$$

$$\rho = \sqrt{1 + i\omega / D\hbar^2} = \sqrt[4]{1 + (\omega / D\hbar^2)^2} \exp\{i[\arctg(\omega / D\hbar^2) + 2k\pi] / 2\} \quad , k = 0,$$

Luego:

$$\rho = \Phi + i\varphi \quad \text{donde} \quad \begin{aligned} \Phi &= \sqrt[4]{1 + (\omega / D\hbar^2)^2} \cos[\arctg(\omega / D\hbar^2) / 2] \\ \varphi &= \sqrt[4]{1 + (\omega / D\hbar^2)^2} \sin[\arctg(\omega / D\hbar^2) / 2] \end{aligned}$$

de este modo se pueden escribir las raíces características del siguiente modo:

$$r = \hbar(\pm\rho) = \hbar[1 \pm (\Phi + i\varphi)]$$

Con lo que la solución de la ecuación diferencial es:

$$C(x, \omega) = A(\omega)e^{\hbar[1+(\Phi+i\varphi)]x} + B(\omega)e^{\hbar[1-(\Phi+i\varphi)]x}$$

Esto es para la lámina en la que existe el campo eléctrico mientras que en la lámina en donde hay difusión pura valdrá:

$$C(x, \omega) = C(\omega)e^{\alpha x} + E(\omega)e^{-\alpha x}, \quad \text{con} \quad \alpha = \sqrt{\frac{i\omega}{D}}$$

Donde $A(\omega)$, $B(\omega)$, $C(\omega)$ y $E(\omega)$ se calculan de las condiciones de contorno, que son las mismas utilizadas anteriormente, excepto a la entrada, en donde se propone por simplicidad una variación sinusoidal de la concentración (recordando que la forma de la señal de entrada no afecta la función de transferencia).

$$\begin{aligned} C_1(0, t) &= \Delta C e^{i\omega t} & C_1(L_1, t) &= k C_2(L_1, t) \\ J_1(L_1, t) &= J_2(L_1, t) & C_2(L_2, t) &= 0 \end{aligned}$$

Donde la lámina 1 es la que corresponde al fenómeno difusivo puro, mientras que la lámina 2 presenta el fenómeno mixto.

Ajustando adecuadamente estas condiciones de contorno, se puede calcular la transformada de Fourier del flujo de salida del sistema al cual si se lo divide por $\Delta C \delta(\omega - \omega')$ se obtiene la *función de transferencia de concentración*. (téngase presente que la transformada de Fourier de $\exp(i\omega t)$ es la δ de Dirac)

$$H_C(\omega) = \frac{D_1 D_2 \alpha \hbar \rho e^{\hbar L_2}}{\hbar D_2 \sinh(\alpha L_1) [\sinh(\hbar \rho L_2) + \rho \cosh(\hbar \rho L_2)] + D_1 \alpha k \cosh(\alpha L_1) \sinh(\hbar \rho L_2)}$$

Las partes real e imaginaria son:

$$\begin{aligned} \text{Re } H_C(\omega) &= \frac{D_1 D_2 \theta \hbar e^{\hbar L_2}}{A^2 + B^2} [(\Phi - \varphi)A + (\Phi + \varphi)B] \\ \text{Im } H_C(\omega) &= \frac{D_1 D_2 \theta \hbar e^{\hbar L_2}}{A^2 + B^2} [(\Phi + \varphi)A - (\Phi - \varphi)B] \end{aligned}$$

Donde:

$$A = \hbar D_2 [\Psi \sinh(\theta L_1) \cos(\theta L_1) - \Omega \cosh(\theta L_1) \sin(\theta L_1)] + \\ + D_1 k \theta \{ \sinh(\hbar \Phi L_2) \cos(\hbar \varphi L_2) [\cosh(\theta L_1) \cos(\theta L_1) - \sinh(\theta L_1) \sin(\theta L_1)] + \\ - \cosh(\hbar \Phi L_2) \sin(\hbar \varphi L_2) [\cosh(\theta L_1) \cos(\theta L_1) + \sinh(\theta L_1) \sin(\theta L_1)] \}$$

$$B = \hbar D_2 [\Omega \sinh(\theta L_1) \cos(\theta L_1) + \Psi \cosh(\theta L_1) \sin(\theta L_1)] + \\ + D_1 k \theta \{ \sinh(\hbar \Phi L_2) \cos(\hbar \varphi L_2) [\cosh(\theta L_1) \cos(\theta L_1) + \sinh(\theta L_1) \sin(\theta L_1)] + \\ + \cosh(\hbar \Phi L_2) \sin(\hbar \varphi L_2) [\cosh(\theta L_1) \cos(\theta L_1) - \sinh(\theta L_1) \sin(\theta L_1)] \}$$

y

$$\Psi = \sinh(\hbar \Phi L_2) \cos(\hbar \varphi L_2) + \Phi \cosh(\hbar \Phi L_2) \cos(\hbar \varphi L_2) - \varphi \sinh(\hbar \Phi L_2) \sin(\hbar \varphi L_2)$$

$$\Omega = \cosh(\hbar \Phi L_2) \sin(\hbar \varphi L_2) + \Phi \sinh(\hbar \Phi L_2) \sin(\hbar \varphi L_2) + \varphi \cosh(\hbar \Phi L_2) \cos(\hbar \varphi L_2)$$

Siendo las variables:

$$\theta = \sqrt{\frac{\omega}{2D_1}}, \quad \hbar = \frac{h}{2D_2}$$

$$\Phi = 4 \sqrt{1 + \left(\frac{\omega}{D_2 \hbar^2}\right)^2} \cos[\arctg(\frac{\omega}{D_2 \hbar^2})], \quad \varphi = 4 \sqrt{1 + \left(\frac{\omega}{D_2 \hbar^2}\right)^2} \sin[\arctg(\frac{\omega}{D_2 \hbar^2})]$$

Es posible calcular para los modelos de biláminas propuestos sus respectivas funciones transferencia de vínculo, así como para la bilámina de transporte mixto la función de transferencia de flujo.

III.5. Aproximación del sistema bilaminado al de una sola lámina

Cuando en el sistema bilámina una de las capas se hace despreciable se tiende al monolámina. La demostración se hará usando las funciones de transferencia de concentración de ambos sistemas, puesto que la demostración para las funciones de transferencia de flujo resultan totalmente análogas.

La $H_c(\omega)$ del sistema compuesto por una sola lámina es:

$$H_C^{(1)}(\omega) = D\alpha / \sinh(\alpha L), \quad \text{con} \quad \alpha = \sqrt{i\omega/D}$$

mientras que para el sistema bilámina:

$$H_C^{(2)}(\omega) = 2D_1 D_2 \alpha \beta / [(D_1 \alpha k + D_2 \beta) \sinh(\alpha L_1 + \beta L_2) - (D_1 \alpha k - D_2 \beta) \sinh(\alpha L_1 - \beta L_2)] \\ \text{con} \quad \alpha = \sqrt{\frac{i\omega}{D_1}} \quad \text{y} \quad \beta = \sqrt{\frac{i\omega}{D_2}}$$

Luego $L_1/\sqrt{D_1} \gg L_2/\sqrt{D_2}$ es equivalente a que $\alpha L_1 \pm \beta L_2 \cong \alpha L$, de lo que $H_C^{(2)}(\omega)$ se reduce a $H_C^{(1)}(\omega)$ en forma inmediata.

Cuando D_2 es dos o más órdenes de magnitud mayor que D_1 esta equivalencia se

cumple para cualquier espesor $L_2 \leq L_1$, esto significa que de poder recubrir la lámina de Fe con una lámina de algún material cuyo coeficiente de difusión para el hidrógeno fuese grande frente a D_{Fe} , se mediría el sistema monolaminado aún a espesores grandes de este recubrimiento, es decir, del orden del espesor de la lámina de Fe.

Por el contrario el Pd posee un coeficiente de difusión menor que D_{Fe} , lo cual impone limitaciones importantes al espesor de Pd que se puede depositar sobre el Fe para que responda como un sistema monolaminado. Como $D_{Fe} \cong 100 D_{Pd}$ entonces:

$$L_2 \ll L_1 \sqrt{\frac{D_{Pd}}{D_{Fe}}} \approx L_1 / 10$$

Se analizan a continuación los efectos de esta aproximación sobre una medición experimental. Desarrollando en serie de Taylor $H_C^{(2)}(\omega)$ alrededor de $L_2=0$ hasta primer orden, se tiene que:

$$H_C^{(2)}(\omega) \cong \frac{D_1 \alpha}{\sinh(\alpha L_1)} [1 - \alpha k L_2 \frac{D_1}{D_2} \coth(\alpha L_1)]$$

se trata entonces $H_C^{(1)}(\omega)$ (a orden cero) más una perturbación (a primer orden).

Si al medir un sistema bilamina se lo considera como uno monolamina se está diciendo que $H_C^{(1)}(\omega) = H_C^{(2)}(\omega)$, lo que implicaría un error en el cálculo del coeficiente de difusión, puesto que en realidad se está midiendo un coeficiente de difusión efectivo determinado por la siguiente ecuación:

$$\frac{\sqrt{D_{ef}}}{\sinh(\sqrt{i\omega / D_{ef}} L_1)} = \frac{\sqrt{D_1}}{\sinh(\sqrt{i\omega / D_1} L_1)} [1 - \alpha k L_2 \frac{D_1}{D_2} \coth(\alpha L_1)]$$

Esta es una ecuación trascendente de la cual resulta imposible despejar D_{ef} , pero queda claro que el coeficiente de difusión efectivo que se obtenga de la medición será función de la frecuencia. En particular para frecuencias bajas, de suerte que el ángulo αL_1 pueda pensarse cercano a cero, puede aproximarse $\coth(\alpha L_1) \approx 1/\alpha L_1$ y $\sinh(\alpha L_1) \approx \alpha L_1$, con lo cual la relación anterior se convierte en:

$$D_{ef} = D_1 [1 - k \frac{D_1 L_2}{D_2 L_1}]$$

En el caso particular de una lámina de Fe de $L_{Fe} \approx 100 \mu m$ con un depósito de paladio de $L_{Pd} \approx 1000 \text{ \AA}$, y teniendo en cuenta que $D_{Fe}/D_{Pd} \approx 100$, y $k_{Fe/Pd} \approx 10^{-6}$, se tiene que $D_{ef} = (1-10^{-8}) D_{Fe}$, lo que demuestra que el error cometido a baja frecuencia es despreciable.

Por lo tanto el cálculo de D para una lámina de hierro ($L_{Fe} > 50 \text{ }\mu\text{m}$) con un depósito delgado de Pd ($L_{Pd} \approx 1000 \text{ }\text{\AA}$) para evitar la formación de óxidos superficiales puede realizarse aplicando las ecuaciones del sistema de monolámina. El error de este cálculo está varios órdenes de magnitud por debajo del error experimental.

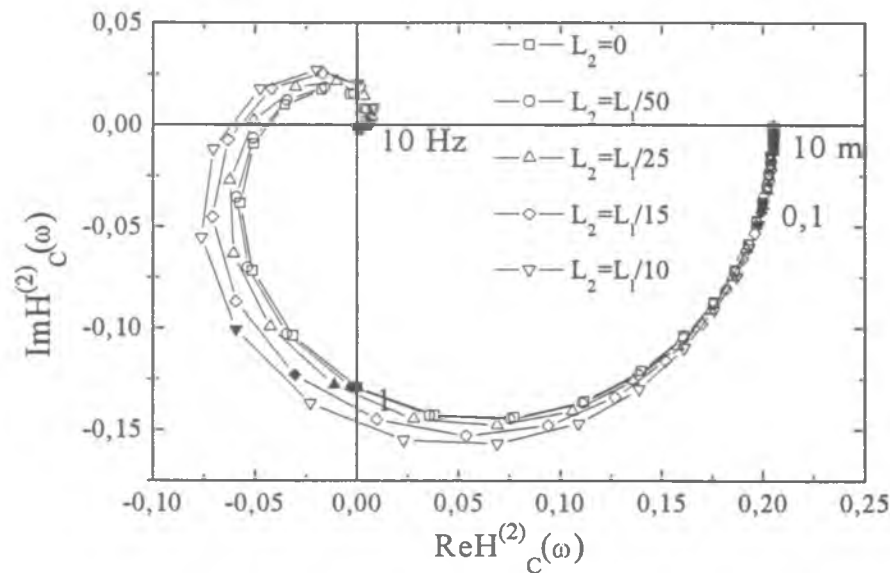


Fig. III.4: Aproximación del diagrama de Nyquist del sistema bilaminado al monolaminado conforme se reduce el espesor L_2 ($D_2=D_1/10$)

En la **Fig. III.4** se muestran los diagramas de Nyquist teóricos del sistema bilámina para distintos espesores de L_2 , siendo $L_1 = 400 \text{ }\mu\text{m}$; $D_1= 9 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$, $k=10^{-6}$ y $D_2 = D_1/10$. Puede observarse que para $L_2 < L_1/50$ el comportamiento del sistema bilámina es prácticamente el correspondiente a una sola lámina para todas las frecuencias características del diagrama (que son las observables experimentalmente).

III.6. Relaciones entre las corrientes de carga y detección con el flujo en el seno de la lámina. Efecto de la fuga de hidrógeno gaseoso. La solución de mezcla.

Hasta ahora se han desarrollado teóricamente las funciones de transferencia que surgen de las relaciones entre las concentraciones y los flujos de hidrógeno a la entrada y la salida de la lámina. En las medidas electroquímicas, estos parámetros no son asequibles experimentalmente, dado que sólo se pueden medir las corrientes y/o los potenciales sobre las superficies de entrada/salida. Para aplicar los resultados de las funciones de transferencia desarrolladas en el comienzo de este capítulo, u otros, es necesario conocer las relaciones existentes entre las concentraciones/flujos de hidrógeno y las corrientes/potenciales. Estas se

pueden obtener a través del conocimiento de los mecanismos electroquímicos de ingreso y detección de hidrógeno.

La corriente de detección o de salida de hidrógeno es producto de la oxidación de los átomos de hidrógeno sobre la superficie de salida $[I_s(t)]$, luego la relación entre la corriente de detección y el flujo difusivo en dicha superficie, si todo el hidrógeno es detectado electroquímicamente, es:

$$I_s(t) = nF \int_S \bar{J}(L, t) d\bar{S}$$

donde 'n' es el número de electrones intercambiados en la reacción de oxidación, F es la constante de Faraday, y 'S' es la superficie de la probeta en contacto con la solución electrolítica.

Pero puede ocurrir que sobre dicha superficie, algunos átomos de hidrógeno en vez de oxidarse, se recombinen para formar hidrógeno gaseoso. La cantidad de hidrógeno que se fuga como gas depende fuertemente de las propiedades superficiales de dicha cara. Un trabajo realizado por Manolatos *et al*⁽²⁾ mostró, por observación microscópica de la superficie de detección, el desprendimiento de burbujas de hidrógeno para láminas de Fe con una película pasiva de óxido superficial. Estas burbujas no fueron observadas por esta técnica cuando se recubrió, previo al ensayo, la superficie de detección de la lámina con una película delgada de paladio.

De este modo, existe la probabilidad de que una parte del flujo de hidrógeno en $x = L$ no sea detectable electroquímicamente. Se llamará a este flujo no detectable flujo de fuga ' $J_f(t)$ ', y será función de la concentración de hidrógeno adsorbida $[\theta_s(t)]$ sobre la superficie de salida. Si el sistema es ideal existe una relación lineal entre las concentraciones de hidrógeno adsorbida y absorbida. $[C(L, t) = K\theta_s(t)]$ y una relación cuadrática entre el flujo de fuga y la concentración adsorbida $[J_f = k_s^{f''} \theta_s^2(t)]$ (cinética de orden dos, pues se necesitan dos átomos de hidrógeno para formar la molécula H_2), que finalmente conduce a:

$$J_f(t) = k_s^{f'} C^2(L, t)$$

donde $k_s^{f'} = k_s^{f''} / K^2$. Si el sistema se aparta de la idealidad se supone que $J_f(t)$ es una función desconocida de $C(L, t)$ que puede linealizarse desarrollándola en serie de Taylor alrededor de la concentración estacionaria de hidrógeno absorbida C_0 :

$$J_f(t) = F(C(L, t)) \cong F(C_0) + \left. \frac{\partial F}{\partial C} \right|_{C_0} [C(L, t) - C_0]$$

lo que resulta válido si la perturbación impuesta sobre el estado estacionario es muy pequeña.

Teniendo en cuenta que $F(C_0)$ es el flujo de fuga del estado estacionario J_{f0} se tiene que:

$$\Delta J_f(t) = J_f(t) - J_{f0} = k_s^f \Delta C(L, t) \quad ; \quad k_s^f = \left. \frac{\partial F}{\partial C} \right|_{C_0} ; \quad \Delta C(L, t) = C(L, t) - C_0$$

En el caso ideal $k_s^f = \left. \frac{\partial F}{\partial C} \right|_{C_0} = 2k_s^{f'} C_0$. El flujo detectable electroquímicamente sobre la superficie de salida $[J_s(L, t)]$ será el flujo total $[J(L, t)]$ menos el de fuga $[J_f(t)]$. Si se resta a estos flujos sus respectivos valores de estado estacionario, omitiendo escribir los Δ para simplificar la notación (pues sólo interesan las oscilaciones alrededor del valor estacionario), y se aplica la transformada de Fourier en 't' se tiene:

$$J_s(L, \omega) = J(L, \omega) - J_f(\omega) = J(L, \omega) - k_s^f C(L, \omega)$$

La corriente de detección se vincula con el flujo de detección según:

$$I_s(t) = nF \int_S \vec{J}_s(L, t) d\vec{S}$$

Si el flujo de hidrógeno es uniforme sobre la superficie y paralelo a la normal a esta, puede sacarse de la integral, y queda el producto de éste por el área en contacto con la solución. Si se aplica la transformada de Fourier en 't':

$$I_s(\omega) = nF[J(L, \omega) - k_s^f C(L, \omega)]S$$

ec. III-8

Por otro lado, sobre la superficie de carga se aplica un potencial catódico que favorece la reducción de los protones, la mayor parte de los cuales se recombinan para dar hidrógeno, mientras que sólo una pequeña fracción de estos es absorbida por el metal difundiendo a través de éste. Por lo tanto, se puede afirmar que la corriente de carga o de entrada de hidrógeno $[I_e(t)]$ tendrá la contribución de dos términos, una corriente que da origen al fenómeno difusivo más una corriente de fuga, esto es:

$$I_e(t) = I_{dif}(t) + I_f(t)$$

La corriente que da origen al fenómeno difusivo se vinculará con el flujo de hidrógeno según:

$$I_{dif}(t) = nF \int_S \vec{J}(0, t) d\vec{S}$$

si se supone que el flujo en $x = 0$ es homogéneo sobre toda la superficie y paralelo a la normal

a ésta, se puede sacar de la integral:

$$I_{\text{dif}}(t) = nFJ(0,t)S$$

La corriente de fuga debido al escape de moléculas de H_2 será cierta función de la concentración adsorbida $[\theta_e(t)]$ sobre la superficie de carga, que a su vez está relacionada con la concentración de hidrógeno absorbida $C(0,t)$. En forma generalizada se puede decir que:

$$I_f(t) = F(C(0,t)).$$

Si se desarrolla en serie alrededor del valor de equilibrio y se desprecian los términos de orden superior (lo que es válido para las medidas de impedancia en donde la perturbación es de amplitud pequeña) se tiene que:

$$I_f(t) = F(C(0,t)) \cong F(C_o) + \left. \frac{\partial F}{\partial C} \right|_{C_o} [C(0,t) - C_o]$$

$F(C_o)$ es la corriente de carga estacionaria I_e^{est} . Reordenando:

$$\Delta I_f(t) = I_f(t) - I_e^{\text{est}} \cong k_e^{f'} \Delta C(0,t), \quad k_e^{f'} = \left. \frac{\partial F}{\partial C} \right|_{C_o}$$

Omitiendo escribir los Δ para simplificar la notación (pues sólo interesan las oscilaciones alrededor del valor de equilibrio):

$$I_f(t) \cong k_e^f C(0,t)S, \quad k_e^f = k_e^{f'}/S$$

finalmente la corriente de carga transformada resulta ser:

$$I_e(\omega) = [k_e^f C(0,\omega) + nFJ(0,\omega)]S$$

mientras que la de detección es (ec. III-8):

$$I_s(\omega) = nF[J(L,\omega) - k_s^f C(L,\omega)]S$$

Se supone que el área de carga es la misma que la de detección.

Entonces la función de transferencia experimental $H_{I_s, I_e}(\omega)$ es el cociente entre la transformada de Fourier de la corriente de detección y la transformada de Fourier de la corriente de carga, esto es:

$$H_{I_s, I_e}(\omega) = \frac{I_s(\omega)}{I_e(\omega)} = \frac{nF[J(L,\omega) - k_s^f C(L,\omega)]}{k_e^f C(0,\omega) + nFJ(0,\omega)}$$

Teniendo en cuenta las definiciones de las funciones de transferencia de flujo y concentración : $H_C(\omega) = J(L,\omega)/C(0,\omega)$ y $H_J(\omega) = J(L,\omega)/J(0,\omega)$, entonces:

$$H_{I_s, I_e}(\omega) = \frac{k_s(\omega)H_C(\omega)H_J(\omega)}{k_e H_J(\omega) + H_C(\omega)} \quad \text{con} \quad k_s(\omega) = [1 - k_s^f \frac{C(L,\omega)}{J(L,\omega)}] \quad \text{y} \quad k_e = \frac{k_e^f}{nF}$$

ec. III-9

La relación anterior también puede escribirse de un modo distinto recurriendo a la definición de la función transferencia de vínculo $H_V(\omega) = H_J(\omega)/H_C(\omega)$

$$H_{Is,Ie}(\omega) = \frac{k_s(\omega)H_J(\omega)}{k_e H_V(\omega) + 1}$$

ec. III-10

De lo establecido queda claro la imposibilidad de medir las funciones de transferencia de flujo, concentración o vínculo en forma pura, obteniéndose una mezcla de ambas. Como consecuencia de esto se deben agregar dos parámetros al proceso de ajuste: k_e y k_s^f . Remarquemos que todas las funciones de transferencia, si bien dependen de las condiciones de contorno, en principio existen para valores arbitrarios de estas. De este modo las $H_C(\omega)$, $H_J(\omega)$ y $H_V(\omega)$ escritas en las expresiones ec. III-9 y ec. III-10 no son necesariamente del sistema monolamina con las condiciones de contorno de concentración nula a la salida, por el contrario, pueden ser las correspondientes a sistemas multilaminados con arbitraria condición de contorno en $x=L$. O sea cualquiera de los modelos tratados, u otros, puesto que en esta discusión no se ha hecho ninguna suposición sobre el mecanismo de transporte dentro de las fases ni respecto a condiciones de contorno. Esta información se encuentra en las funciones de transferencia. Es decir que las ec. III-9 y ec. III-10 permiten relacionar las corrientes con las concentraciones/flujo de hidrógeno.

La función $H_{Is,Ie}(\omega) = I_s(\omega)/I_e(\omega)$ es adimensional y se puede interpretar como un coeficiente complejo de eficiencia diferencial de permeación. En el límite de bajas frecuencias, su valor es igual a dI_s/dI_e siendo este cociente la eficiencia de permeación de estado estacionario que varía entre 0 y 1.

En el caso del sistema monolamina, cuando la concentración en $x=L$ es nula, todas las funciones de transferencia se hacen independientes de la condición de contorno impuesta a la entrada (en $x=0$), esto quedó establecido en la sección III-2. En este caso las ec. III-9 y ec. III-10 se transforman a

$$H_{Is,Ie}(\omega) = \frac{H_C(\omega)H_J(\omega)}{k_e H_J(\omega) + H_C(\omega)} \quad \text{con} \quad k_e = \frac{k_e^f}{nF}$$

$$H_{Is,Ie}(\omega) = \frac{H_J(\omega)}{k_e H_V(\omega) + 1}$$

Se puede demostrar que en este caso, a medida que su espesor aumenta el valor de $H_{Is,Ie}(\omega)$

se aproxima a $H_c(\omega)$ multiplicada por una constante. En efecto, con el aumento del espesor los flujos de entrada y salida disminuyen $[J(0,\omega)$ y $J(L,\omega)]$ dado que son inversamente proporcionales al espesor ($J = DC/L$), mientras que la concentración a la entrada $[C(0,\omega)]$ sólo depende del potencial catódico aplicado y es independiente del espesor de la lámina. Por lo tanto, a medida que el espesor aumenta se llega a que $H_c(\omega) = J(L,\omega)/C(0,\omega) < H_J(\omega) = J(L,\omega)/J(0,\omega)$, y la ec. III-9 puede ser escrita como:

$$H_{Is, Ie}(\omega) = \frac{k_s(\omega)H_c(\omega)H_J(\omega)}{k_eH_J(\omega) + H_c(\omega)} \approx \frac{k_s(\omega)}{k_e} H_c(\omega)$$

Para el caso en que no hay fuga del lado de detección, o sea que todo el hidrógeno es oxidado a protones, $C(L,\omega) = 0$ y $k_s(\omega) = 1$, y:

$$H_{Is, Ie}(\omega) \approx \frac{1}{k_e} H_c(\omega)$$

ec. III-11

Nagano *et al*⁽³⁾ determinaron el coeficiente de difusión de hidrógeno, en una lámina de 500 μ m de espesor de hierro puro paladiado, y analizaron los resultados experimentales a través de la ecuación teórica del ángulo de desfase en función de la frecuencia para $H_c(\omega)$. El valor obtenido para D por estos autores sería correcto, pues el espesor es elevado, y en esas condiciones podría ser válida la ec. III-11. La utilización de este cálculo, sin tener en cuenta las limitaciones del espesor, llevaría a la conclusión que D disminuye con el espesor, siendo incorrecta debido a la no utilización de la ec. III-10.

III.7. El ángulo de desfase ϕ

Se discutirán en esta sección las características del ángulo de desfase ϕ en los modelos tratados, pues será de utilidad en la descripción experimental de los diagramas de Nyquist de la función de transferencia. Como se vio en el Capítulo II, el ángulo de desfase es:

$$\phi = \arctg \left[\frac{\text{Im } H(\omega)}{\text{Re } H(\omega)} \right]$$

En los modelos en los cuales intervienen las funciones de transferencia a **concentración o flujo puras** se puede observar, partiendo de las ecuaciones que describen las partes real e imaginaria, que ϕ depende sólo de las propiedades intrínsecas del transporte de hidrógeno, como son los coeficientes de difusión, las constantes de equilibrio entre fases, constantes de

campo alto, etc., y del espesor de las láminas, siendo independiente de las concentraciones y flujos de entrada. Por el contrario, cuando la función de transferencia utilizada es mixta, (involucra tanto las $H_C(\omega)$ como las $H_I(\omega)$ puras de los modelos anteriores) (capítulo III.6), ϕ depende de los valores de las corrientes de entrada estacionarias.

De lo dicho anteriormente se desprende que cuando se somete al sistema a un cambio por medio de variables externas (E_s , E_e , I_s , I_e , etc.), si el ángulo ϕ correspondiente a una determinada frecuencia se mantiene invariante, implica que las propiedades del transporte de hidrógeno no han sido modificadas por el cambio externo (no hay modificación o creación de nuevas fases como formación de óxidos, etc.). Si por el contrario ϕ se ve modificado por estos cambios, esto significa que las propiedades de transporte han sido modificadas si el sistema responde con una función de transferencia a concentración o flujo puros. Si la función de transferencia es mixta, el cambio en ϕ implica que variaron las propiedades del transporte y/o que ha variado la corriente a la entrada, reflejada por k_e en las ec. III-9 y ec. III-10.

III.8. El problema de trampas

La presencia casi inevitable de defectos dentro del metal (átomos de impureza en solución sólida, precipitados, dislocaciones, bordes de grano, microcavidades, etc.) se traduce en distorsiones en el potencial periódico de la red, perturbando consecuentemente los valores medios del coeficiente de difusión.

Darken y Smith⁽⁴⁾ fueron los primeros en discutir los efectos de las trampas sobre la difusión de hidrógeno dentro de los aceros. Una trampa puede imaginarse conceptualmente como un pozo de potencial más profundo que los de la red. Recurriendo al modelo cinético propuesto por McNabb y Foster⁽⁵⁾, y considerando que el hidrógeno difunde intersticialmente con un coeficiente de difusión característico en la red D ; las trampas son independientes y sólo interactúan con el hidrógeno cercano a ellas. Se supondrá que todas las trampas son iguales, se hallan uniformemente distribuidas; y están vacías u ocupadas.

Si se llama N al número de trampas por unidad de volumen, y ' n ' a la fracción de éstas ocupadas, por el principio de conservación de la masa dentro de la muestra, se tiene que:

$$\frac{dm}{dt} = \int_V \left[\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} + N \frac{\partial n(x,t)}{\partial t} \right] dV = \int_V \bar{\nabla} [D \bar{\nabla} C(x,t)] dV$$

lo cual conduce, si se tiene un problema unidireccional, a la siguiente ecuación:

$$\frac{\partial C(x, t)}{\partial t} + N \frac{\partial n(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C(x, t)}{\partial x^2}$$

ec. III-12

La derivada temporal de $n(x, t)$ puede pensarse como la siguiente diferencia:

$$\frac{\partial n(x, t)}{\partial t} = kC(x, t)[1 - n(x, t)] - p \cdot n(x, t)$$

ec. III-13

donde k y p son constantes que caracterizan al atrapado y desatrapado de hidrógeno respectivamente.

Considerando las ec. III-12 y ec. III-13 se tiene un sistema de ecuaciones a derivadas parciales no lineales acopladas

$$\begin{cases} \frac{\partial C(x, t)}{\partial t} + N \frac{\partial n(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C(x, t)}{\partial x^2} \\ \frac{\partial n(x, t)}{\partial t} = kC(x, t)[1 - n(x, t)] - pn(x, t) \end{cases}$$

ec. III-14

A este sistema no se le puede calcular sus soluciones en forma analítica, así que se recurrirá a algunas aproximaciones que darán soluciones en dominios de validez.

1- La aproximación más simple⁽⁶⁾, es que $n(x, t)$ esté muy próxima a cero, por lo tanto la segunda ecuación del sistema anterior será:

$$\frac{\partial n(x, t)}{\partial t} = kC(x, t) - pn(x, t)$$

Si se aplica la transformada de Fourier a este sistema:

$$i\omega C(x, \omega) + Ni\omega n(x, \omega) = D \frac{\partial^2 C(x, \omega)}{\partial x^2}$$

$$[i\omega + p]n(x, \omega) = kC(x, \omega)$$

donde $C(x, \omega)$ y $n(x, \omega)$ son las transformada de Fourier en 't' de la concentración y la fracción de trampas ocupadas respectivamente. Ahora el desacople es elemental, obteniendo la siguiente ecuación para $C(x, \omega)$:

$$\frac{\partial^2 C(x, \omega)}{\partial x^2} = \frac{i\omega}{D} \left[1 + \frac{Nk}{i\omega + p} \right] C(x, \omega)$$

cuya solución general es $C(x, \omega) = A(\omega)e^{\alpha x} + B(\omega)e^{-\alpha x}$ con $\alpha = \sqrt{\frac{i\omega}{D} \left[1 + \frac{Nk}{i\omega + p} \right]}$

Esto hace evidente la similitud con la monolamina y resulta claro que la función de transferencia de concentración, de flujo y de vínculo serán las mismas sólo cambiando la definición de α , esto es:

$$H_C = \frac{D\alpha}{\sinh(\alpha L)} \quad H_I = \frac{1}{\cosh(\alpha L)} \quad H_V = \frac{D\alpha}{\tanh(\alpha L)}$$

Las expresiones de las partes real e imaginaria para la función de transferencia de concentración son:

$$\begin{aligned} \operatorname{Re} H_C(\omega) &= \frac{D[a \sinh(aL) \cos(bL) + b \cosh(aL) \sin(bL)]}{[\sinh(aL) \cos(bL)]^2 + [\cosh(aL) \sin(bL)]^2} \\ \operatorname{Im} H_C(\omega) &= \frac{D[b \sinh(aL) \cos(bL) - a \cosh(aL) \sin(bL)]}{[\sinh(aL) \cos(bL)]^2 + [\cosh(aL) \sin(bL)]^2} \end{aligned}$$

donde:

$$\begin{aligned} a &= 4 \sqrt{(\omega/D)^2 \left\{ \left[\frac{Nk\omega}{p^2 + \omega^2} \right]^2 + \left[1 + \frac{Nkp}{p^2 + \omega^2} \right]^2 \right\} \cos(\theta/2)} \\ b &= 4 \sqrt{(\omega/D)^2 \left\{ \left[\frac{Nk\omega}{p^2 + \omega^2} \right]^2 + \left[1 + \frac{Nkp}{p^2 + \omega^2} \right]^2 \right\} \sin(\theta/2)} \\ \text{con } \theta &= \operatorname{tg}^{-1} \left(\frac{p^2 + \omega^2 + Nkp}{Nkp} \right) \end{aligned}$$

En la *Fig. III-5* se ve la parte real en función de la parte imaginaria de $H_C(\omega)$ para algunos valores que se especifican en la misma.

2- Linealización más rigurosa del sistema de ecuaciones diferenciales de McNabb y Foster ,ec. III-13. Tomando la segunda ecuación (no lineal) y desarrollando en serie de Taylor alrededor del estado estacionario, se tiene:

$$\frac{\partial n(x,t)}{\partial t} = f\{C(x,t), n(x,t)\} \equiv f\{C_0(x), n_0(x)\} + \left. \frac{\partial f}{\partial C} \right|_{C_0} [C(x,t) - C_0(x)] + \left. \frac{\partial f}{\partial n} \right|_{n_0} [n(x,t) - n_0(x)]$$

donde: $f\{C(x,t), n(x,t)\} = kC(x,t)[1 - n(x,t)] - pn(x,t)$

mientras que $C_0(x)$ y $n_0(x)$ son la concentración y la fracción de trampas ocupadas en el estado estacionario.

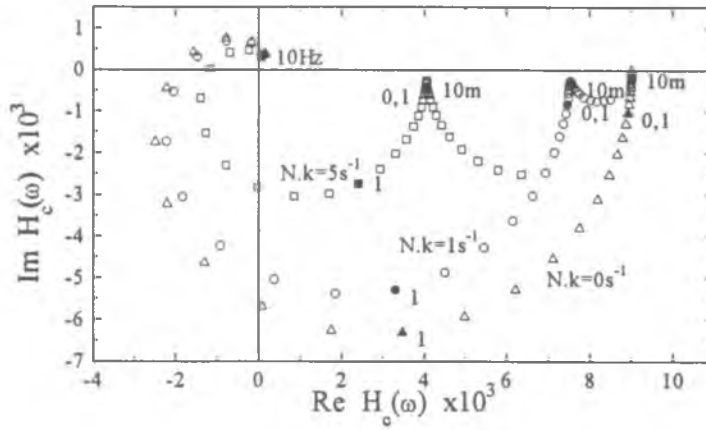


Fig. III.5: Diagrama de Nyquist teórico para el modelo de trampas para los valores, $L = 0,01\text{cm}$, $D = 9 \times 10^9 \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ y $p = 0,01\text{s}^{-1}$, cuando $n(x,t) \ll 1$

Teniendo en cuenta que $f\{C_0(x,t), n_0(x,t)\} = \partial n_0(x)/\partial t = 0$, y que $C_0(x)$ y $n_0(x)$, cumplen trivialmente las ecuaciones diferenciales, el sistema de McNabb y Foster queda linealizado:

$$\begin{aligned} \frac{\partial C(x,t)}{\partial t} + N \frac{\partial n(x,t)}{\partial t} &= D \frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2} \\ \frac{\partial n(x,t)}{\partial t} &= -[kC_0(x) + p]n(x,t) + k[1 - n_0(x)]C(x,t) \end{aligned}$$

aplicando transformada de Fourier en t:

$$\begin{cases} i\omega C(x,\omega) + Ni\omega n(x,\omega) = D \frac{\partial^2 C(x,\omega)}{\partial x^2} \\ [i\omega + kC_0(x) + p]n(x,\omega) = k[1 - n_0(x)]C(x,\omega) \end{cases}$$

desacoplando se obtiene:
$$\frac{i\omega}{D} \left[1 + \frac{Ni\omega k[1 - n_0(x)]}{i\omega + kC_0(x) + p} \right] C(x,\omega) = \frac{\partial^2 C(x,\omega)}{\partial x^2}$$

con
$$C_0(x) = C_0(1 - \frac{x}{L}) \quad n_0(x) = \frac{kC_0(1 - x/L)}{kC_0(1 - x/L) + p}$$

Así se obtiene, para la transformada de Fourier de la concentración, una ecuación diferencial lineal, de segundo orden, pero sus coeficientes no son constantes y esto, como se verá, trae algunas dificultades matemáticas.

Para darle una forma sencilla realizamos el siguiente cambio de variables,

$$X = kC_0[1 - x/L] + p, \quad \beta = -\left[\frac{L}{kC_0}\right]^2 \frac{i\omega}{D}, \quad \alpha = Nkp$$

con lo cual nos queda:

$$\frac{d^2 C(X)}{dX^2} + \beta \left[1 + \frac{\alpha}{X(X+i\omega)} \right] C(X) = 0$$

ec. III-15

Para resolverla se recurre al Teorema de Fuchs⁽⁷⁾, el cual asegura la existencia de una solución del tipo:

$$C(X) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n X^{n+r}$$

analizando así cada factor de la ec. III-15 se tiene:

$$X^2 C''(X) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n (n+r)(n+r-1) X^{n+r}$$

$$i\omega X C''(X) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n (n+r)(n+r-1) i\omega X^{n+r-1}$$

$$\beta X^2 C(X) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n \beta X^{n+r+2}$$

$$\beta i\omega X C(X) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n \beta i\omega X^{n+r+1}$$

$$\alpha \beta C(X) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n \alpha \beta X^{n+r}$$

Los coeficientes que acompañan a cada potencia son nulos. Para la potencia más baja, (X^{r-1}) se saca, $r(r-1) = 0$ que se llama *polinomio indicial*, del cual se obtienen los valores de r que son $r = 0$ y $r = 1$. La potencia siguiente corresponde a X^r y el coeficiente asociado es:

$$a_1 r(r+1) i\omega + a_0 \alpha \beta = 0$$

por lo tanto, si $r = 0$ entonces $a_0 = 0$ y $r=1$ y se tiene que $a_1 = -a_0 \alpha \beta / 2i\omega$, con lo cual se elige arbitrariamente $a_0 = 1$.

Luego se tiene una solución para $r = 1$ con $a_0 = 1$, y al anular los coeficientes que acompañan las distintas potencias de x , se obtienen los coeficientes de la serie:

$$a_1 = -\frac{\alpha \beta}{2i\omega}, \quad a_2 = \frac{\alpha \beta (2 + \alpha \beta) - 2\beta (i\omega)^2}{3!(i\omega)^2 2}, \quad a_3 = \frac{3!(i\omega)^2 \beta (\alpha - 1) - (3! + \alpha \beta) [\alpha \beta - 2\beta (i\omega)^2]}{3!(i\omega)^3 4!}$$

en general para la potencia n -ésima con $r=1$, se tiene que:

$$a_n n(n+1) i\omega + a_{n-1} [n(n-1) + \alpha \beta] + a_{n-2} \beta i\omega + a_{n-3} \beta = 0$$

Del mismo modo, para $r = 0$ se tiene que $a_0 = 0$ y eligiendo $a_1 = 1$ se obtienen los distintos coeficientes. En este caso en particular, el método de Fuchs vuelve a dar la misma solución

(segundo tipo de Fuchs). La otra solución que se necesita se obtiene de:

$$C_2(x, \omega) = C_1(x, \omega) \int \frac{dx}{C_1(x, \omega)^2}$$

que puede demostrarse que es solución. De este modo se tiene que la solución general será una combinación lineal de $C_1(x, \omega)$ y $C_2(x, \omega)$, donde éstas sólo pueden calcularse en forma numérica, debido a que no se puede obtener una recurrencia adecuada para obtener los a_n .

III.9. Bibliografía

- 1.- S.I. Pyun, R.A. Oriani. Corr. Sci. 29, 485 (1989)
- 2.- P. Manolatos, M. Jérôme, J. Galland. Electrochim. Acta 40, 867 (1995).
- 3.- M. Nagano, I. Hayashi, N. Othani, M. Isshiki, K. Igaki. Trans. Japan Inst. Metals 22, 423 (1981).
- 4.- L.S. Darken, R.P. Smith. Corrosion 5, 1 (1949)
- 5.- A. McNabb, P.K. Foster. Trans. Metall. Soc. AIME, 227, 618 (1963)
- 6.- M. Iino. Acta Met. 30, 367 (1982)
- 7.- M. Balanzat, Matemática avanzada para la Física, (EUDEBA).

Capítulo IV

IV. Parte experimental

IV.1. Dispositivo experimental

En la figura IV.1 puede observarse un esquema del dispositivo experimental empleado para los ensayos de permeación electroquímica. Se construyó un celda de permeación⁽¹⁾⁽²⁾ que consta de dos celdas de vidrio Pyrex™ clásicas de tres electrodos, separadas por una lámina metálica (electrodo de trabajo, E.T.). La lámina metálica está conectada a tierra y actúa como cátodo para la celda de carga de hidrógeno (celda de entrada), y como ánodo de la celda de detección (celda de salida). Como contraelectrodos (C.E.) se utilizaron alambres de platino con una superficie aparente de 10 cm² y como electrodos de referencia (E.R.) electrodos de sulfato mercurioso saturados ($E_{ESS} = E_{ENH} - 640 \text{ mV}$). El sistema fue termostatzado por circulación de agua a través de una camisa de vidrio que envuelve a cada celda.

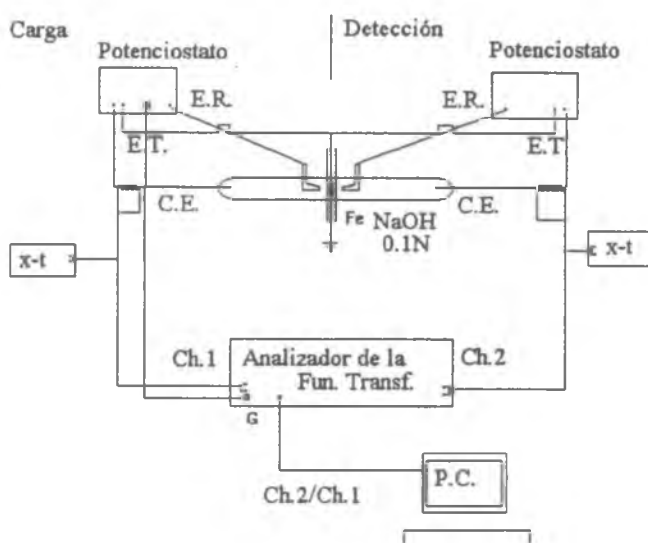


Fig. IV.1 esquema del dispositivo experimental empleado para los ensayos de permeación electroquímica

Las soluciones electrolíticas utilizadas fueron:

Celda de detección: NaOH 0,1N

Celda de carga: NaOH 0,1N ó H₂SO₄ 0,1N

preparadas con reactivos de grado analítico AR y agua de calidad tridestilada. Durante los ensayos se trabajó bajo flujo constante de N₂ de ultra-alta pureza.

IV.2. Equipamiento

Los potenciales y corrientes de cada celda (carga y detección) fueron controlados por potenciostatos independientes. Cada potenciostato tiene la característica de conectar el E.T. (lámina de Fe) a tierra real, a diferencia de la mayoría de los potenciostatos comerciales para medidas electroquímicas clásicas, que lo conectan a tierra virtual. Esta característica permite que la misma lámina metálica sea compartida por ambos potenciostatos. Para las últimas medidas de este trabajo se contó con un bipotenciostato de *LYP electrónica*, diseñado especialmente para estas medidas. Este equipamiento permite obtener salidas analógicas de los potenciales y las corrientes que circulan por las celdas, como así también permite ingresar señales analógicas externas de potencial para realizar las medidas de impedancia electroquímica. Cuenta además con una serie de amplificadores de las señales mencionadas y supresores de las componentes continuas.

El control de las señales de corriente se realizó por medio de registradores mecánicos x-t, con velocidad de respuesta inferior a las décimas de segundo.

Para las medidas de impedancia electroquímica se utilizó un Analizador de Respuesta en Frecuencia de 4 canales *Solartron-Schlumberger 1254*. En este trabajo se utilizaron sólo dos de los cuatro canales. Una vez que se perturbó el sistema con una señal de potencial sinusoidal de baja amplitud, se ingresó la corriente de detección en el canal 2 (Ch.2), mientras que en el canal 1 (Ch.1) la corriente de carga. Esta señal de perturbación es generada por el mismo Analizador de Frecuencias, que permite fijar la amplitud y variar la frecuencia de medida entre 60 kHz y 0,1 mHz. El dispositivo realiza el cociente complejo Ch.2/Ch.1 e ingresa esta información a una computadora PC-386 que actúa de controlador. Este cociente complejo es el valor de la Función de Transferencia en la frecuencia de medida. El Analizador calcula la función de transferencia de la siguiente manera:

$$\begin{aligned} \text{Re } \Delta I_D(\omega) &= \text{Re} \int_{-\infty}^{\infty} \Delta I_D(t) \exp(-i\omega t) dt = \frac{1}{nT} \int_0^{nT} \Delta I_D(t) \cos(2\pi t / T) dt \\ \text{Im } \Delta I_D(\omega) &= \text{Im} \int_{-\infty}^{\infty} \Delta I_D(t) \exp(-i\omega t) dt = -\frac{1}{nT} \int_0^{nT} \Delta I_D(t) \sin(2\pi t / T) dt \\ \text{Re } \Delta I_C(\omega) &= \text{Re} \int_{-\infty}^{\infty} \Delta I_C(t) \exp(-i\omega t) dt = \frac{1}{nT} \int_0^{nT} \Delta I_C(t) \cos(2\pi t / T) dt \\ \text{Im } \Delta I_C(\omega) &= \text{Im} \int_{-\infty}^{\infty} \Delta I_C(t) \exp(-i\omega t) dt = -\frac{1}{nT} \int_0^{nT} \Delta I_C(t) \sin(2\pi t / T) dt \end{aligned}$$

Donde ΔI_D , ΔI_C denotan la corriente de detección y la de carga tras haberles restado sus componentes continuas, mientras que “n” es el número de períodos en que dicha integral se realiza. En rigor, n debe ser infinito, pero esto desde un punto de vista experimental, resulta imposible. Para cada frecuencia calcula esta integral un cierto número de veces. Cuando en dos períodos consecutivos dicha integral arroja un mismo valor (dentro de un error), finaliza la medida. Las medidas de alta frecuencia pueden recurrir a un n elevado pero las de baja frecuencia están limitadas por el tiempo aceptable para la medida, ya que un ciclo de cálculo puede involucrar varias horas para frecuencias inferiores a 1mHz.

El tiempo de medida depende del espesor de la lámina. Como se vio en el Capítulo III, el módulo de la función transferencia aumenta al disminuir la frecuencia, y disminuye al aumentar el espesor de la muestra. Esto implica que la señal de detección es pequeña a espesores grandes, siendo más pequeña aún a altas frecuencias; por lo tanto al aumentar el espesor de las probetas, las medidas deben realizarse a más bajas frecuencias para que la señal sea apreciable.

El tiempo de medida depende también de la temperatura; el coeficiente de difusión aumenta con ésta subiendo de este modo el flujo dentro del metal, y consecuentemente se esperan tiempos de medida menores a mayor temperatura, observándose un corrimiento en frecuencias al elevar la temperatura.

El analizador de la función transferencia está comandado desde la P.C., para lo cual se utilizó un programa desarrollado en este laboratorio que permite:

- Modificar en forma automática tanto la frecuencia máxima como la mínima.
- Determinar el número de frecuencias a medir por década.
- Fijar la amplitud que se desea dar a la perturbación de potencial.
- Mostrar en pantalla los diagramas de Nyquist (parte real vs. parte imaginaria) y de Bode (log. del módulo y ángulo de defasaje vs. log. de la frecuencia) de la función de transferencia de permeación $H_{I_s, I_e}(\omega)$.
- Guardar en un archivo las parte real e imaginaria y la frecuencia para su posterior análisis, finalizada la medida.

IV.3. Preparación de las láminas metálicas

En todos los ensayos se utilizó Fe Johnson Matthey™ de pureza 99,998%, que fue laminado hasta alcanzar el espesor deseado. Se trabajó con láminas de 100, 130, 215, 355, 620 y 855 μm de espesor. Luego del laminado se lo trató térmicamente a una temperatura de

1000°C durante 24 hs., con el fin de disminuir la densidad de dislocaciones que se comportan como trampas para el hidrógeno. Según se informa en la literatura⁽³⁾⁽⁴⁾, el tamaño de grano no es relevante, ni como cortocircuito para la difusión, ni como trampa. Para observar un efecto sobre D se debe trabajar a temperaturas muy por debajo de la temperatura ambiente.

Sobre algunas muestras se depositó electroquímicamente una capa de paladio, aproximadamente 0,1 μm de espesor (paladiado) sobre la superficie de detección, según el siguiente procedimiento: tras el tratamiento térmico las láminas fueron limpiadas con acetona en ultrasonido y luego se protegió una de las caras con una pintura a base de resina de siliconas. Tras el secado de la pintura, éstas fueron sumergidas en una solución de NaOH 0,1N y se les impuso una corriente de 0,1 mA cm^{-2} a temperatura ambiente. Al cabo de dos minutos se agregó una solución de $\text{Na}_2\text{Pd}(\text{NO}_2)_4$ (1mg de Pd/100ml de solución para 7 cm^2 de área a paladiar) de pH 13, dejándolas en esas condiciones durante un lapso de 30 minutos. El espesor de la capa de paladio así obtenida es de aproximadamente 0,1 μm . La película de Pd aplicada resulta muy frágil, por lo que deben extremarse las medidas para su protección. Del lado de carga las láminas no recibieron ningún tipo de pulido mecánico para evitar la formación de dislocaciones por deformación. Es preferible partir de un estado superficial poco conocido, que desde uno normalizado a través de un pulido mecánico con la consecuente formación de dislocaciones que disminuyen D , como ha sido probado experimentalmente⁽⁵⁾.

IV.4. Procedimiento de medición

El procedimiento de montaje de una experiencia, consiste en colocar la lámina metálica entre ambas celdas que se llenan con las soluciones electrolíticas. Luego se polariza la superficie de detección a un potencial anódico, inferior al potencial de descomposición del agua pero lo suficientemente elevado para oxidar todo el hidrógeno que atraviesa la lámina. Una vez que la corriente de base del lado de detección I_b llega a un estado estacionario, se inicia la carga aplicando un potencial catódico sobre la superficie de carga. Luego de cierto tiempo, comienza a subir la corriente en la celda de detección como consecuencia de la oxidación del hidrógeno que ha atravesado la lámina. Esta corriente crecerá hasta llegar a un valor estacionario después de cierto tiempo, que puede ser de varias horas. Tenemos entonces, como producto de la reducción y oxidación de los protones en las superficies de carga y detección, la presencia de una corriente de carga y otra de detección. Estas son anotadas en un registrador mecánico que permite no sólo cuantificar estas corrientes, sino estudiar su evolución temporal. Resulta de interés conocer cómo evolucionan estas señales

para llevar un registro de la posible presencia de deriva de corriente. Si bien es parte del procedimiento esperar el tiempo necesario hasta observar corrientes de carga y detección constantes, siempre puede quedar, a la hora de iniciar la medida, una deriva de corriente apenas apreciable. Es importante registrar en qué experiencias existió, teniendo en cuenta que actuará en forma más notoria a las bajas frecuencias, debido a que allí los tiempos de medición son más prolongados. Otra razón importante para llevar un registro temporal de las corrientes, es que puede presentarse corrosión por rendijas o picado en la lámina metálica, donde se halla en contacto con las juntas que la sujetan a la celda. La presencia de corrosión localizada resulta particularmente perjudicial para el éxito de una experiencia, puesto que rompe la homogeneidad de la corriente sobre la superficie metálica, actuando como si existieran fuentes extras de corrientes, conformando lo que se llama un sistema en paralelo.

Establecido el estado estacionario se introduce una perturbación sinusoidal de potencial en la celda de carga.. Si se trabaja galvanostáticamente se introduce dicha perturbación en la corriente. Esta perturbación aplicada sobre el estado estacionario generará una perturbación en la corriente de detección. Si la perturbación es de baja amplitud, el sistema no se aleja apreciablemente de la linealidad y la respuesta será de la misma naturaleza, sinusoidal en este caso.

Tanto la señal de carga como la de detección son enviadas al Analizador que entrega a la computadora la función de transferencia experimental.

El conocimiento de la relación funcional existente entre las corrientes de carga y detección, con los flujos de ingreso y salida del especimen, permitirá el análisis y posterior interpretación de los resultados experimentales.

IV.5. Detalle de las mediciones

En las Tablas IV.1 se detallan las medias experimentales realizadas. En los encabezados de las mismas se especifican los siguientes datos: solución electrolítica empleada en la celda de carga, tipo de lámina utilizada (Fe/óxido o Fe/Pd), solución electrolítica empleada en la celda de detección, el espesor de la lámina, y el área en contacto con las soluciones.

La solución empleada en la celda de carga fue habitualmente NaOH 0,1N. Se realizó una experiencia empleando H₂SO₄ 0,1N para un espesor de lámina de 130 μ m en Fe/Pd.

Las láminas utilizadas fueron habitualmente Fe/Pd de los siguientes espesores: 100, 130, 215, 355, 620, y 855 μ m. Los ensayos en Fe/óxido se realizaron con una lámina de Fe de 100

μm de espesor.

En la primera columna de cada tabla figura el nombre que se le asignó a cada archivo generado por el Analizador, en la segunda columna la temperatura a la que se realizó la experiencia, en la tercera el potencial catódico impuesto sobre la superficie de carga, en la cuarta la corriente de base de carga al momento de lanzarse la medición, en la quinta los potenciales anódicos aplicados sobre la superficie de detección, y finalmente en la sexta columna las corrientes de detección.

TABLA IV.1
Tabulación de los ensayos realizados con indicación de las variables estacionarias

0.1N NaOH/Fe/Pd/0.1N NaOH - L= 100 μm - S= 3 cm ²					
Archivo	T (°C)	Ec (Vess)	Ic (μA)	Ed (Vess)	Id (μA)
FePd25a	25	-1.750	-390	-0.200	37
FePd25b	"	"	"	"	"
FePd30a	30	"	-413	"	56
FePd30b	"	"	"	"	"
FePd40a	40	"	-590	"	87.5
FePd40b	"	"	"	"	"
FePd40c	"	"	"	"	"
FePd50a	50	"	-880	"	127
FePd50b	"	"	"	"	"

0.1N NaOH/Fe/Pd/0.1N NaOH - L= 215 μm - S= 1 cm ²					
Archivo	T (°C)	Ec (Vess)	Ic (μA)	Ed (Vess)	Id (μA)
FePd013	25	-2.000	-1.200	-0.200	5.3
FePd014	"	"	-770	"	16.4
FePd015	"	"	"	"	"
FePd016	"	"	"	"	"
FePd017	"	"	"	"	"
FePd018	"	-1.900	-300	"	11.83
FePd019	"	"	"	"	"
FePd020	"	"	"	"	"
FePd021	"	-1.800	-107	"	9.27
FePd022	"	"	-109	"	9.4
FePd023	"	"	"	"	"
FePd024	"	-1.750	-60	"	7.46
FePd025	"	"	"	"	7.67
FePd026	"	"	"	"	7.64
FePd027	"	"	-39.5	"	6.06
FePd028	"	"	"	"	"
FePd029	"	"	"	"	"
FePd030	"	-1.600	-9.15	"	1.3
FePd031	"	"	-8.75	"	1.23
FePd032	"	"	-8.6	"	1.22
FePd033	"	-1.750	-39.25	"	6.11
FePd034	"	"	-39	"	6
FePd035	"	"	-36.87	-0.300	5.39
FePd036	"	"	"	"	"
FePd037	"	"	-36.88	-0.400	5.34
FePd0038	"	"	-36.7	"	"
FePd039	"	"	-37	-0.500	5.3
FePd040	"	"	"	"	5.23
FePd041	"	-1.550	-7.15	-0.200	0.69
FePd042	"	-1.500	-6.05	"	0.37

TABLA IV.1 Cont.

0.1N NaOH/Fe/Pd/0.1N NaOH - L= 355 μm - S= 1 cm ²					
Archivo	T (°C)	Ec (Vess)	Ic (μA)	Ed (Vess)	Id (μA)
FePd043	25	-2.000	-300	-0.300	20.2
FePd044	"	-1.750	-25.5	"	3.74
FePd045.	"	"	-22.5	"	3.5
FePd046	"	"	-19	"	2.47
FePd047	"	-1.800	-32.7	"	2.95
FePd048	"	"	-26.5	"	3.11
FePd049	"	"	-31	"	4
FePd050	30	"	-29.5	"	5.2
FePd051	"	"	-40.38	"	5.4
FePd052	"	"	-44	"	5.49
FePd053	35	"	-59	"	6.8
FePd054	"	"	-71.5	"	6.98
FePd055	40	"	-82	"	7.2
FePd056	"	"	-87.5	"	8.1
FePd057	"	"	-89	"	8
FePd058	45	"	-132	"	9.7
FePd059	"	"	"	"	9.5
FePd060	"	"	-143	"	9.65
FePd061	25	"	-67	"	3.96
FePd062	"	"	-62	"	4.2
FePd063	"	"	-63	"	"
FePd064	35	"	-109	"	6.44
FePd065	"	"	-112	"	6.62
FePd066	"	"	"	"	6.65
FePd067	"	"	"	"	"

0.1N NaOH/Fe/Pd/0.1N NaOH - L= 620 μm - S= 1 cm ²					
Archivo	T (°C)	Ec (Vess)	Ic (μA)	Ed (Vess)	Id (μA)
FePd001	25	-2.00	-560	-0.200	11.8
FePd002	"	-1.900	-185	"	5.8
ZFeC001.	"	"	"	"	"
VFePd001	"	"	"	"	"
FePd003	"	"	-243	"	5.45
FePd004	"	-1.800	-80	"	2.55
FePd005	"	"	-125.6	"	4.08
FePd006	"	-1.750	-82.02	"	3.23
FePd007	"	"	-91.5	"	4.2
FePd008	"	-1.600	-17.5	"	2.62
FePd009	"	"	-19	"	2.97
FePd010	"	-1.750	-124.5	"	5.92
FePd011	"	"	-98	"	5.57
FePd012	"	"	-81	"	5.08

0.1N NaOH/Fe/Pd/0.1N NaOH - L= 855 μm - S= 1 cm ²					
Archivo	T (°C)	Ec (Vess)	Ic (μA)	Ed (Vess)	Id (μA)
FePd068	25	-2.000	-135	-0.300	9.3
FePd069	"	"	-162	"	7.4
FePd070.	"	-1.800	-82.9	"	2.04
FePd071	"	"	-163	"	2.73
FePd072	"	-1800	-179	"	2.95
FePd073	"	-1750	-140	"	3.4
FePd074	"	"	-150	"	3.67
FePd075	"	"	-154	"	5.25
FePd076	"	"	-140	"	4.87
FePd077	"	"	-143	"	4.98
FePd078	"	"	-144	"	5.04
FePd079	"	"	-159	"	5.34

TABLA IV.1 Cont.

0.1N H ₂ SO ₄ /Fe/Pd/0.1N NaOH - L= 130 μm - S= 3 cm ²					
Archivo	T (°C)	Ec (Vess)	Ic (μA)	Ed (Vess)	Id (μA)
AFepd25a	25	-1.100	-1370	-0.200	153
AFepd25b	"	"	-1200	"	147
AFepd25c	"	"	"	"	"
AFepd25d	"	"	-227.5	"	56
AFepd25e	"	"	-230	"	57
AFepd25f	"	"	"	"	55
AFepd30a	30	"	-252.5	"	65
AFepd30b	"	"	"	"	64
AFepd30c	"	"	-187	"	55
AFepd30d	"	"	"	"	"
AFepd30e	"	"	"	"	"
AFepd40a	40	"	-280	"	84.9
AFepd40b	"	"	"	"	"
AFepd40c	"	"	"	"	"
AFepd40d	"	"	"	"	"
AFepd50a	50	"	-375	"	134
AFepd50b	"	"	"	"	"
AFepd50c	"	"	"	"	"
AFepd60a	60	"	-570	"	202
AFepd60b	"	"	"	"	"
AFepd60c	"	"	"	"	"
AFepd60d	"	"	"	"	"
AFepd60e	"	"	"	"	"
AFepd60f	"	"	-270	"	143
AFepd60g	"	"	"	"	"

0.1N NaOH/Fe/Ox/0.1N NaOH L= 100 μm - S= 3cm ²					
Archivo	T (°C)	Ec (Vess)	Ic (μA)	Ed (Vess)	Id (μA)
FeOx25a	25	-1.750	-887.5	-0.600	1.55
FeOx25b	"	"	-690	"	1.43
FeOx25c	"	"	-470	-0.592	1.40
FeOx25d	"	"	-427.5	-0.400	2.5
FeOx25e	"	"	-410	"	2.08
FeOx25f	"	"	-380	-0.200	2.70
FeOx25g	"	"	"	"	"
FeOx25h	"	"	-370	"	2.34

IV.6. Bibliografía

(1).- M.A.V. Devanathan, Z. Stachurski. Proc. Roy. Soc. A279, 90, (1962)

(2).- M.A.V. Devanathan, Z. Stachurski. J. Electrochem. Soc. 111, 619, (1964)

(3).- M. Nagano, Y. Hayashi, N. Othani, M.Isshiki, K. Igaki. Scripta Met. 16, 973, (1982)

(4) - M. Nagano, Y. Hayashi, N. Othani, M.Isshiki, K. Igaki. Trans. of the Japan Inst. of Metals. 22, 423, (1981)

(5) - P. Bruzzoni, J. Ovejero García. Comunicación personal.

Capítulo V

V. Análisis y discusión de los resultados

En este capítulo se analizarán y discutirán los resultados obtenidos en ensayos de impedancia electroquímica sobre membranas de hierro con y sin depósito de paladio. Estas experiencias fueron planificadas con el fin de estudiar la influencia de las películas pasivas de óxido sobre los fenómenos de transporte de hidrógeno. El depósito de paladio fue realizado para evitar la formación de la película pasiva y garantizar la condición de contorno a la salida.

V.1. Influencia del estado de la superficie en la salida

En la **Fig. V.1** se muestran los diagramas de Nyquist obtenidos para láminas de hierro con y sin paladiado (Fe/Pd , Fe/óxido) en las mismas condiciones experimentales. La diferencia más llamativa es la gran disminución de tamaño del diagrama de Fe/óxido con respecto a Fe/Pd. Esta disminución es esperada dado que en las experiencias sin paladio la corriente de detección es siempre inferior. El límite a bajas frecuencias para Fe/Pd es de aproximadamente 0,07 mientras que el de Fe/óxido es significativamente menor ($\approx 3 \times 10^{-3}$). Sumado a este cambio de tamaño se observa una diferencia importante en la apariencia de los diagramas. Las frecuencias características ubicadas en el cuarto cuadrante ($\text{Re} > 0$ e $\text{Im} < 0$) presentan en Fe/Pd un aspecto circular (línea de trazos = círculo con diámetro sobre el eje real), mientras que en Fe/óxido desaparece esta apariencia circular a bajas frecuencias, como puede observarse en las **Fig. V.1 a y b**. Por último, se observa un corrimiento en frecuencias en estos diagramas. El límite a bajas frecuencias ha sido alcanzado para Fe/Pd a 10mHz, mientras que en Fe/óxido esto no se ha logrado aún a 1mHz.. En la **Fig. V.1 a y b** se han trazado líneas de puntos desde el origen hasta 10mHz para poner en evidencia la diferencia de fase (distintos ϕ) que hay en estos dos sistemas bajo las mismas condiciones experimentales. La existencia de un desfasaje importante en presencia del óxido superficial podría indicar un retraso en la permeación de hidrógeno. La película de óxido en la superficie actúa como una impedancia más para el pasaje de hidrógeno. Un retraso en la permeación del hidrógeno implica además una disminución en el módulo de $H_{\text{Is, Ie}}(\omega)$ a todas las frecuencias, que está de acuerdo con los resultados experimentales. La disminución en el módulo de $H_{\text{Is, Ie}}(\omega)$ y la deformación del diagrama pueden ser

también producidas por una detección incompleta del hidrógeno que atraviesa la lámina, como se discutirá más adelante.

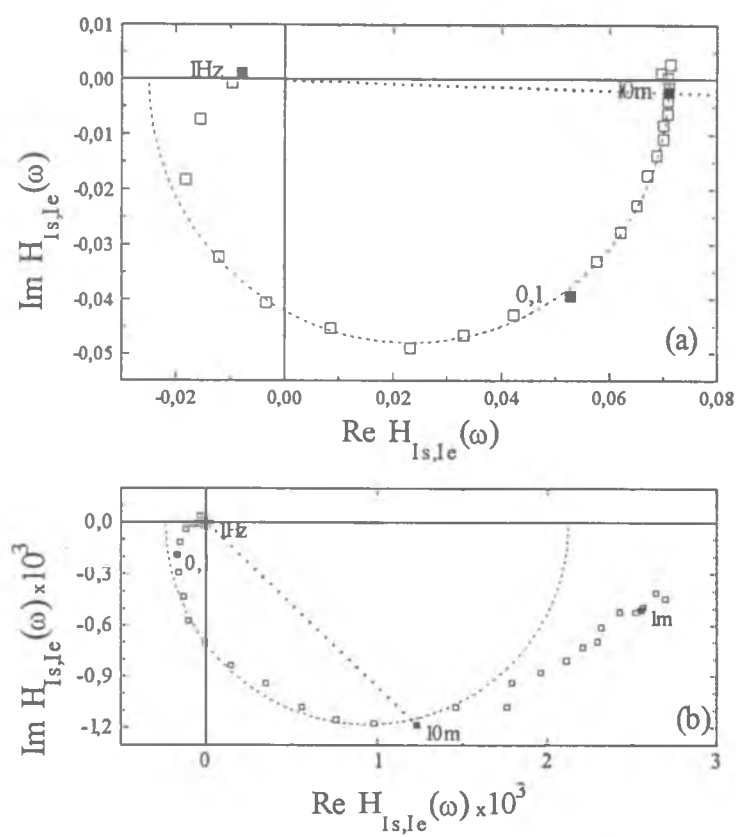


Fig. V.1: Diagramas de Nyquist experimentales de $H_{Is,Ie}(\omega)$ en 0,1N NaOH. $T = 25^{\circ}\text{C}$, $L = 100\mu\text{m}$, $E_e = -1,750V_{\text{ess}}$, $E_s = -0,200V_{\text{ess}}$ (a) Fe/Pd, $I_e = -390\mu\text{A.cm}^{-2}$, $I_s = 37\mu\text{A.cm}^{-2}$. (b) Fe/óxido, $I_e = -370\mu\text{A.cm}^{-2}$, $I_s = 2,34\mu\text{A.cm}^{-2}$. Las líneas de trazos corresponden a semicírculos perfectos cuyos diámetros coinciden con los ejes reales para $\text{Im} = 0$.

V.2. Influencia del potencial a la salida E_s .

Las Fig. V.2 a y b muestran los diagramas de Nyquist para $H_{Is,Ie}(\omega)$ a distintos potenciales de salida E_s . Se observa que para Fe/Pd (Fig. V.2 a) no existe variación importante de $H_{Is,Ie}(\omega)$ con E_s , mientras que para Fe/óxido la variación es significativa, aumentando con el potencial anódico. Uno de los problemas que se presentan en la descarga de hidrógeno sobre Fe es la disminución de la corriente catódica con el tiempo en experiencias potenciostáticas, con la consecuente reducción de I_s . Este hecho experimental es consecuencia de cambios en las propiedades químicas de la superficie, alterándose las constantes cinéticas en función del tiempo. La relación entre I_e e I_s no es lineal, dI_s/dI_e aumenta con la disminución de I_e , y por lo tanto $H_{Is,Ie}(\omega)$ depende del valor de I_e del ensayo. En el caso de la Fig. V.2 a, los ensayos

fueron realizados en un lapso de tiempo reducido y por lo tanto no hubo casi variación de I_e . La superposición de todas las curvas indica claramente que no hay dependencia con E_s y por ende, la detección de hidrógeno es completa a la salida (I.1.2., Fig. I.1). Por el contrario, para Fe/óxido (Fig. V.2 b) se observa un marcado aumento de $H_{Is,Ie}(\omega)$ con E_s . El tiempo entre medidas para este ensayo en particular fue en general elevado, y consecuentemente estas diferencias pueden ser atribuidas a variaciones en I_e para cada ensayo.

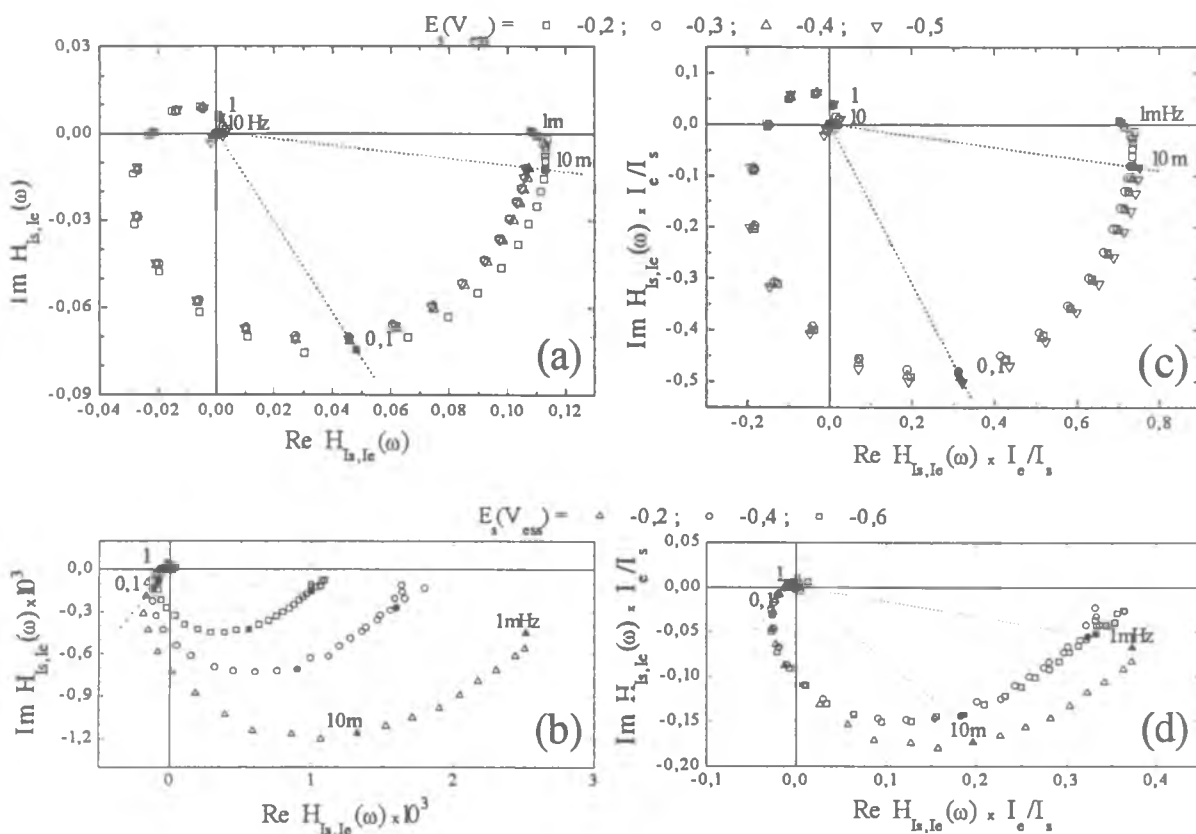


Fig. V.2: Diagramas de Nyquist experimentales de $H_{Is,Ie}(\omega)$ en 0,1N NaOH. $T = 25^\circ\text{C}$, $E_e = -1,750\text{V}_{\text{en}}$ para distintos E_s . (a): Fe/Pd, $L = 215\mu\text{m}$. (b): Fe/óxido, $L = 100\mu\text{m}$. (c) y (d): diagramas (a) y (b) normalizados por I_e/I_s .

Para eliminar este efecto las curvas pueden ser normalizadas teniendo en cuenta la relación general $I_s = kI_e^n$, que ha sido comprobada experimentalmente en un dominio de corrientes amplio ⁽¹⁻²⁾. Diferenciando, se tiene $dI_s/I_s = n dI_e/I_e$ ó $dI_s/dI_e = n I_s/I_e$, que es el valor de $H_{Is,Ie}(\omega)$ en el límite de bajas frecuencias. De manera que si se multiplican las partes Real e Imaginaria de $H_{Is,Ie}(\omega)$ por (I_e/I_s) se obtiene una nueva función normalizada $\bar{H}_{Is,Ie}(\omega) = H_{Is,Ie}(\omega)(I_e/I_s)$ que depende del valor de la constante exponencial 'n' (cuyo valor es el de $\bar{H}_{Is,Ie}(\omega)$ en el límite a bajas frecuencias), pero no de los valores estacionarios de las corrientes de entrada y sali-

da. En las *Fig. V.2 c y d* se muestran los diagramas normalizados. Para Fe/Pd la reproducibilidad de las curvas es aún superior al eliminarse el efecto de la pequeña variación de I_e (*Fig. V.2 c*), demostrándose en este caso que el valor de 'n' se mantuvo constante a lo largo de todas las experiencias. Para Fe/óxido se observa un aumento de $\bar{H}_{IS,Ie}(\omega)$, o sea del valor de 'n' para $-0,2V_{ess}$ sin cambio en las frecuencias características (*Fig. V.2 d*) como se indica en los diagramas por medio de líneas rectas que unen puntos de igual frecuencia (*líneas isofrecuentes*). Cuando se modifica el tamaño o la forma de un diagrama a través del cambio de una variable externa (E_s en este caso), y sus *líneas isofrecuentes* son rectas (ϕ no varía), las propiedades del transporte de hidrógeno no han sido afectadas por dicha variable (Capítulo III.7).

V.3. Influencia del potencial a la entrada E_e

En la *Fig. V.3 a* se observa el efecto que tiene E_e sobre $H_{IS,Ie}(\omega)$. Al aumentar E_e hacia el lado anódico desde $-2,00V_{ess}$ hasta $-1,75V_{ess}$ los diagramas aumentan su módulo, conservando tanto la forma circular como los ángulos de desfase indicado en la *Fig. V.3 a* por las *rectas isofrecuentes*. Esto demuestra que en este intervalo de potenciales se produce sólo un cambio en la cantidad de hidrógeno que se introduce en la lámina, no afectando las propiedades del transporte de hidrógeno. No ocurre lo mismo para E_e más anódicos ($-1,60V_{ess}$ hasta $-1,50V_{ess}$), para los cuales se observa, además de un aumento importante de los módulos de $H_{IS,Ie}(\omega)$, un cambio en la forma circular de los diagramas a bajas frecuencias junto con una disminución de las frecuencias características de éstos. Esto indica la aparición de una nueva impedancia al transporte de hidrógeno. Esta alteración producida en $H_{IS,Ie}(\omega)$ al variar E_e por encima de $-1,75V_{ess}$ se elimina al retornar a $E_e \leq -1,75 V_{ess}$ indicando que es un proceso reversible. Estas deducciones se ven confirmadas al trazar los diagramas de Nyquist normalizados $\bar{H}_{IS,Ie}(\omega)$ (*Fig. V.3 b*), en donde para $E_e \leq -1,75V_{ess}$ las curvas se superponen, mientras que para los E_e más anódicos, los módulos aumentan y se mantiene la deformación y el cambio de ϕ observado en la *Fig. V.3 a*. Las *líneas isofrecuentes*, que aquí son curvas, muestran claramente el retraso en frecuencias que se produce al aumentar E_e . Para el caso de estas experiencias en particular, este retraso está asociado a una alteración superficial del lado de carga, posiblemente debida a la formación de un óxido superficial a los potenciales más anódicos que retrasa el ingreso de hidrógeno, sumado al efecto de retraso en frecuencias que podría producir la disminución de I_e .

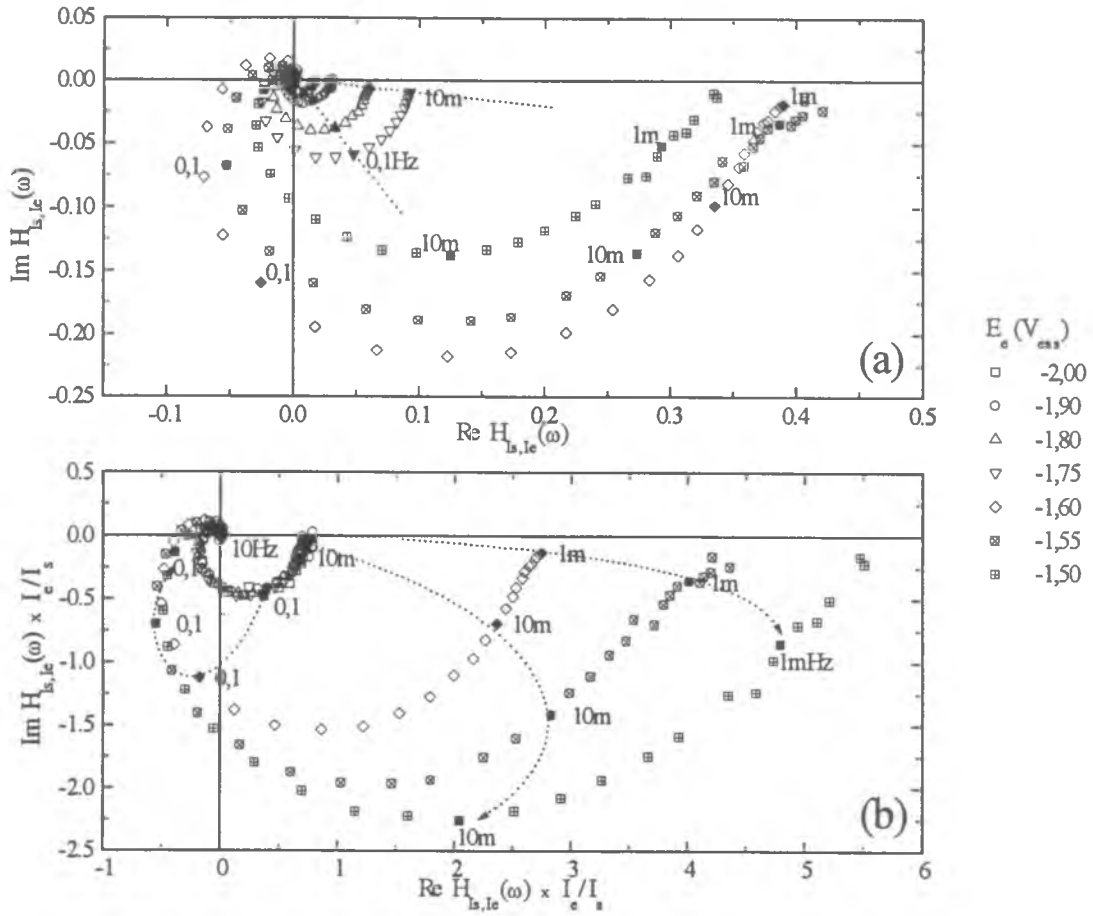


Fig. V.3: Diagramas de Nyquist experimentales de $H_{IS,Ie}(\omega)$ para Fe/Pd, $L = 215 \mu m$, en 0,1N NaOH. $T = 25^\circ C$, $E_s = -0,200 V_{ass}$, para distintos E_e . (b): diagrama (a) normalizado por I_e/I_s .

V.4. Influencia del espesor de la lámina en el transporte de hidrógeno

Como se detalló en las Tablas IV.1, se realizaron mediciones de $H_{IS,Ie}(\omega)$ para láminas de Fe paladiadas de distintos espesores entre $100 \mu m$ y $855 \mu m$. En la Fig. V.4 se puede observar el efecto del espesor de la lámina de Fe sobre los diagramas de Nyquist de las $H_{IS,Ie}(\omega)$ correspondientes. Cada ensayo fue realizado con láminas en iguales condiciones. Los valores estacionarios de I_e fueron diferentes para cada ensayo, dado que esta corriente depende de las propiedades de la superficie de entrada, que son imposibles de controlar de un ensayo a otro. Esto implica que los módulos de $H_{IS,Ie}(\omega)$ sean diferentes y que sus magnitudes no estén relacionadas con el espesor de la lámina, como se ve en la figura. Sin embargo el ángulo ϕ para una determinada frecuencia aumenta conforme crece el espesor de lámina, de acuerdo a lo esperado.

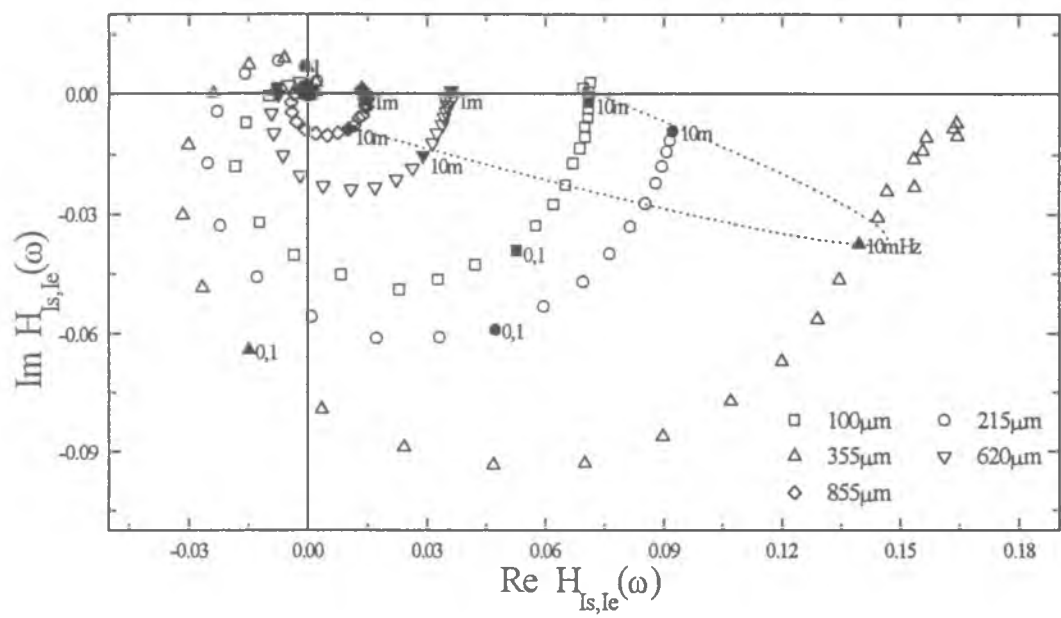


Fig. V.4: Diagramas de Nyquist para Fe/Pd en 0,1N NaOH a 25°C para distintos espesores. $E_e = -1,75V_{ess}$.

V.5. Influencia de la temperatura

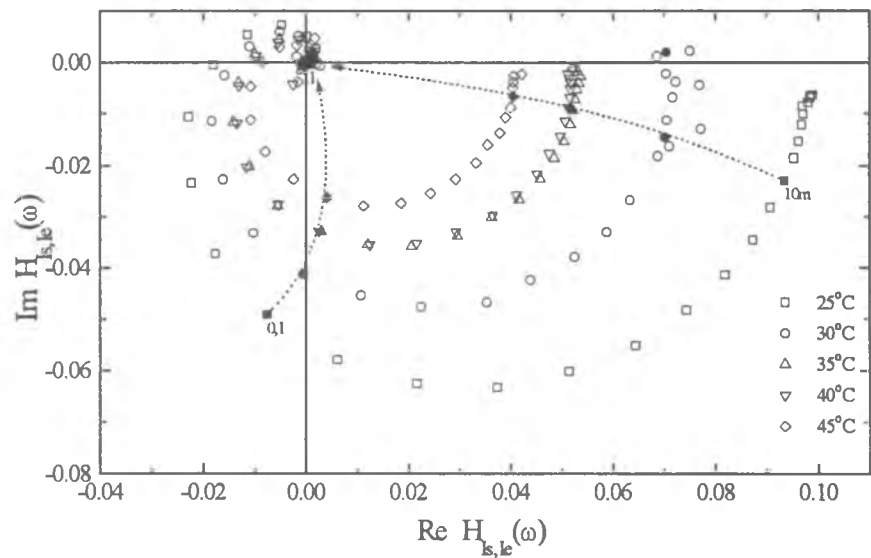


Fig. V.5: Diagramas de Nyquist para Fe/Pd 355 μm en 0,1N NaOH para diferentes temperaturas. $E_e = -1,80V_{ess}$.

La Fig. V.5 muestra los diagramas de Nyquist obtenidos para un lámina Fe/Pd de 355 μm de espesor para diferentes temperaturas, de 25 a 45°C. Se observa que las líneas isofrecuentes

son curvas, indicando que el transporte de hidrógeno se acelera a medida que sube la temperatura.

V.6. Carga en medio ácido

La Fig. V.6 muestra algunos de los diagramas de Nyquist obtenidos para un lámina Fe/Pd de 130µm de espesor a 25°C, usando como solución de carga H₂SO₄ 0,1N. La forma de los diagramas es la misma que la obtenida en medio básico, y las frecuencias características son similares, a pesar de la diferencia que se observa en la relación entre las corrientes estacionarias de salida y entrada entre ambos medios (I_s/I_e es hasta 10 veces mayor en medio ácido). Se observa que las líneas isofrecuentes son rectas, en cambio el módulo varía de una experiencia a otra por la deriva experimental de la corriente catódica.

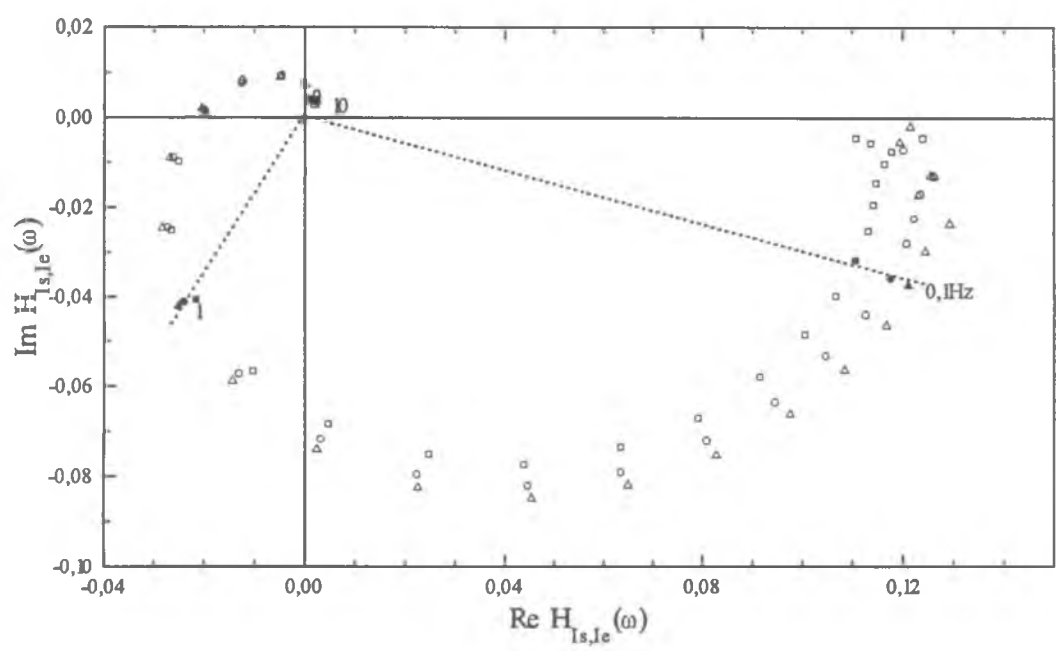


Fig. V.6: Diagramas de Nyquist para Fe/Pd 130 µm en 0,1N H₂SO₄ como solución de carga a 25°C. $E_e \approx 1,10V_{\text{ess}}$; $E_s = -0,20V_{\text{ess}}$.

V.7. Ajuste de los modelos teóricos a las curvas experimentales

V.7.1. Los programas de ajuste

Los resultados experimentales pueden representarse en diagramas de Nyquist, donde se grafica la parte imaginaria en función de la parte real, parametrizadas por la frecuencia. También se puede recurrir a diagramas de Bode, donde se grafica el módulo o el ángulo en función

de la frecuencia, o puede graficarse en forma separada la parte real e imaginaria en función de la frecuencia. Vale decir, que los espectros de impedancia son curvas en el plano complejo, en las cuales cada punto puede determinarse por dos coordenadas. La elección de estas coordenadas determinan tres categorías de programas de ajuste, abajo mencionadas. Cada curva experimental es ajustada o comparada con un modelo teórico, función del coeficiente de difusión y de constantes propias del modelo, que son los valores a determinar. Estos son los que se llaman, en forma genérica, parámetros de ajuste.

- a) *De fase*: Cada punto experimental puede determinarse en el plano complejo por su módulo y su fase; se podrían, en principio, ajustar los parámetros tanto del módulo como de la fase (puesto que ambos dependen de éstos). Es una evidencia experimental que existe más error de medición en el módulo que en la fase; esto se ve claramente en los espectros ruidosos, en donde existen fluctuaciones en el módulo. Sin embargo, se observan escasos corrimientos en frecuencia (o, lo que es lo mismo, en la fase). Los ajustes obtenidos por este método son sin duda los más precisos. No obstante, presentan grandes limitaciones, debido a que las curvas experimentales poseen discontinuidades y derivadas segundas abruptas, y la mayor parte de los puntos experimentales caen en asíntotas que tienden a infinito, complicando la determinación de los parámetros. Por este motivo se recurrió al siguiente método: en vez de realizar un ajuste de una curva teórica a una experimental, se calculó la raíz de la ecuación teórica de la fase de los sistemas monolaminados, de flujo y de concentración, de donde se puede determinar el coeficiente de difusión (*ec.III-7*) a través del método iterativo de Newton Raphson. La limitación que impone este método es que sólo se puede determinar el coeficiente de difusión para dicho sistemas.
- b) *De partes real e imaginaria desvinculadas*: Estos programas ajustan los parámetros de las curvas que surgen de graficar las partes real e imaginaria en función de la frecuencia en forma separada, recurriendo a cuadrados mínimos no lineales. Las ventajas de este tipo de ajuste son que estas curvas son continuas y de derivadas segundas suaves, facilitando el ajuste.
- c) *De partes real e imaginaria vinculadas*: En este tipo de programas se ajusta el modelo teórico al diagrama de Nyquist experimental, recurriendo a cuadrados mínimos no lineales. En el apéndice A se detallan las características de este tipo de ajuste. Es más versátil que los anteriores, puesto que no impone límites en el número de parámetros y se obtiene un sólo

juego de éstos para cada ensayo. De este modo, se puede recurrir a gran variedad de modelos.

V.7.2. Análisis de los resultados a partir de los modelos teóricos para experiencias en Fe/Pd

V.7.2.1. Comparación de los modelos de concentración y flujo puros y de mezcla

La Fig. V.7 muestra el ajuste a los datos experimentales con modelos monolaminados de concentración y de flujo puros (*ec. III-6*), y el de mezcla monolaminado (*ec. III-9*), sobre una lámina de Fe/Pd de 620 μm de espesor. Se observa que de los tres modelos, el que mejor representa los resultados experimentales es el de mezcla. El modelo de flujo, en este caso, no logra ajustarse al diagrama experimental, mientras que el de concentración da un buen ajuste, sobre todo a bajas frecuencias. Nótese que el ajuste del modelo de mezcla, se puede interpretar como una combinación no lineal de las funciones de transferencia de los modelos de flujo y concentración.

Para la mayoría de los ensayos realizados, el valor de k_s del modelo de mezcla es inferior a uno, e independiente de la frecuencia. Según lo que se discutió en la sección III-6, esto implicaría una fuga de hidrógeno a la salida; o lo que es lo mismo, que la concentración sobre la superficie de detección no es nula. Luego, las funciones de transferencia involucradas en el modelo de mezcla deberían contemplar esta condición de contorno sobre la cara de detección. Por otra parte, se vio en la sección V.2 (influencia del potencial a la salida E_s) que para Fe/Pd no existe fuga, garantizando desde un punto de vista experimental que la concentración en la cara de detección debe ser aproximadamente cero. En estos hechos existe una contradicción aún no resuelta. En algunas experiencias, los datos experimentales son adecuadamente ajustables con los modelos puros monolaminados de flujo y concentración. En estos modelos se toma $C(L,t) = 0$; haciendo sospechar que efectivamente esta condición de contorno es correcta. Para determinar el motivo de esta contradicción, en el futuro deberán analizarse varias alternativas. Una de ellas sería que la aproximación del sistema bilaminado al monolaminado deje de ser cierta por la posible presencia de trazas de oxígeno en la interfase Fe/Pd, y el hecho de que el paladio depositado suele ser nanocristalino, con una gran cantidad de defectos, pero permitiendo esta película una detección completa del hidrógeno que difunde. Podría estudiarse un ajuste con un modelo de mezcla bilaminado, que no se realizó por un problema de tiempo, dejándose para un futuro dadas las complicaciones numéricas que conlleva.

A pesar de que la constante k_s no es igual a uno, como predice el modelo de mezcla cuando no hay fuga a la salida, este modelo ajusta muy bien los resultados, independientemente del espesor de la lámina, dando un valor de D a 25 °C, que coincide con el obtenido por otras técnicas (Cap. I ref. ⁽⁵⁶⁾).

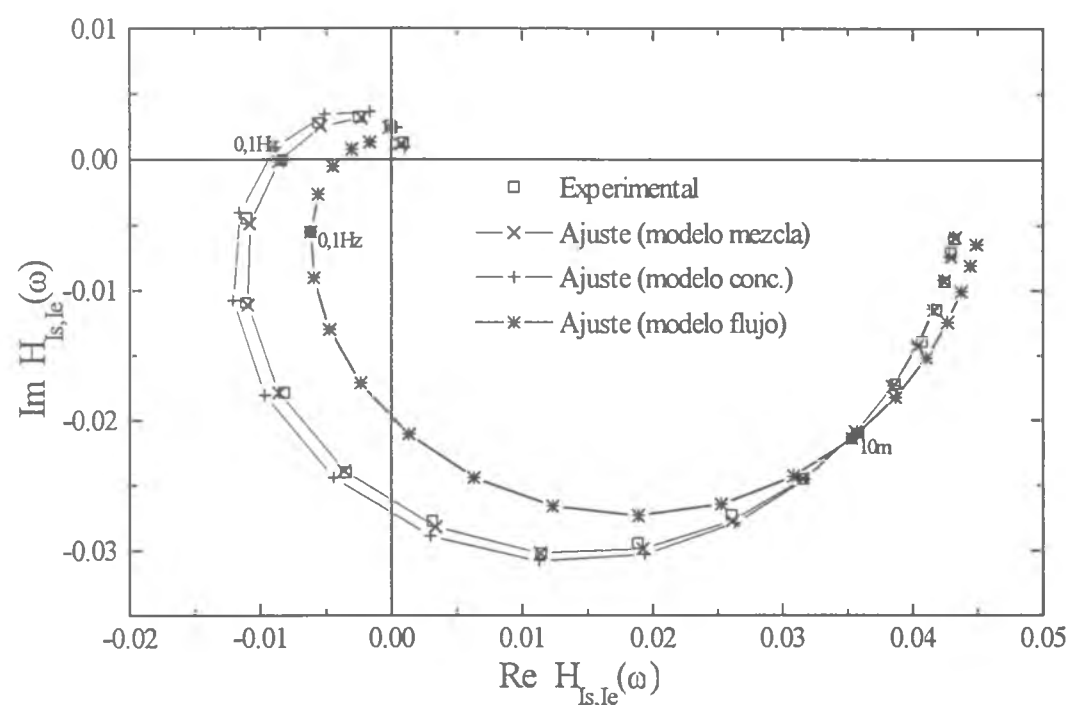


Fig. V.7: Ajuste de partes real e imaginaria vinculadas al diagrama de Nyquist para Fe/Pd en 0,1N NaOH/Fe/Pd/0,1N NaOH. $E_e = -1,75 V_{ess}$, $E_s = -0,2 V_{ess}$. $L=620 \mu m$. 25°C. Modelo de mezcla (-x-) (ec.III-9). $D=9,67 \cdot 10^{-9} m^2/s$. $k_e=8,65 \cdot 10^{-3}$. $k_s=0,288$. Modelo de concentración (+-) (ec.III-6). $D=7,46 \cdot 10^{-9} m^2/s$. $k=35,7 s/cm$. Modelo de flujo (-) (ec.III-6). $D=2,10 \cdot 10^{-8} m^2/s$. $k=0,046$.*

En la Fig.V-7, en los ajustes de los modelos de concentración y flujo, aparece una constante ‘k’ que proviene de la ecuación III-11. En el caso del modelo de flujo, ésta es adimensional, mientras que para el modelo de concentración tiene unidades de s/cm.

V.7.2.2.Influencia del espesor

En la Fig. V.8 se presentan los resultados obtenidos de los coeficientes de difusión, calculados a partir de la función de transferencia de concentración y flujo puros y de mezcla monolaminados.

A pesar de la dispersión de los datos, para cada espesor se observa que el valor de D obtenido por el modelo de mezcla, es prácticamente independiente del espesor, siendo su valor medio de $9,55 \cdot 10^{-9} m^2 s^{-1}$. En cambio, para los modelos de concentración y flujo puros, se observa un aumento de D a medida que se incrementa el espesor. Para espesores mayores de

aproximadamente $600\mu\text{m}$, los modelos de mezcla y concentración tienden a coincidir, dando casi el mismo valor de D , como se muestra en la *Fig. V.8*. Este hecho coincide con los resultados obtenidos en sección III.6., *ec. III-9*, donde a medida que se aumenta el espesor, la solución del modelo de mezcla tiende al modelo de concentración pura. El cálculo del coeficiente de difusión a partir del modelo de flujo, tiende a aproximarse a los calculados por medio del modelo de mezcla, cuanto más bajo es el espesor.

El porcentaje de mezcla depende de la relación entre las corrientes de salida y entrada respectivamente. En el caso extremo en que la corriente de salida es igual a la de entrada, se cumple exactamente el modelo de flujo. A medida que la fuga a la entrada aumenta, la corriente de entrada se hace superior a la de salida, por lo que aumenta el porcentaje de mezcla entre los dos modelos. Cuando la corriente de entrada es significativamente superior a la de salida, la curva experimental comienza a acercarse al modelo de concentración. Debe tenerse presente que la corriente de salida, al estar relacionada con el flujo, disminuye si se aumenta el espesor.

En la *Fig. V.8* pueden apreciarse estos efectos analizando los valores de D obtenidos a $130\mu\text{m}$ y $855\mu\text{m}$. En el caso del espesor de $130\mu\text{m}$ se observa que cuando la relación entre las corrientes resultó máxima ($I_s/I_e=0,247$), el modelo de flujo tiende a dar casi el mismo resultado que el de mezcla. En el espesor de $855\mu\text{m}$, donde la corriente de salida es bien inferior a la corriente de entrada, el coeficiente de difusión del modelo de mezcla tiende al D del modelo de concentración.

En la *Fig. V.9* se muestran los ajustes de parte real desvinculada, realizados para una lámina de espesor de $215\mu\text{m}$. Se observa que ni el ajuste de concentración ni el de flujo son buenos, prediciendo el ajuste de flujo un valor superior de D y el de concentración un valor inferior al obtenido con el modelo de mezcla (ver *Fig. V.8*), siendo este último el que mejor ajusta los datos experimentales.

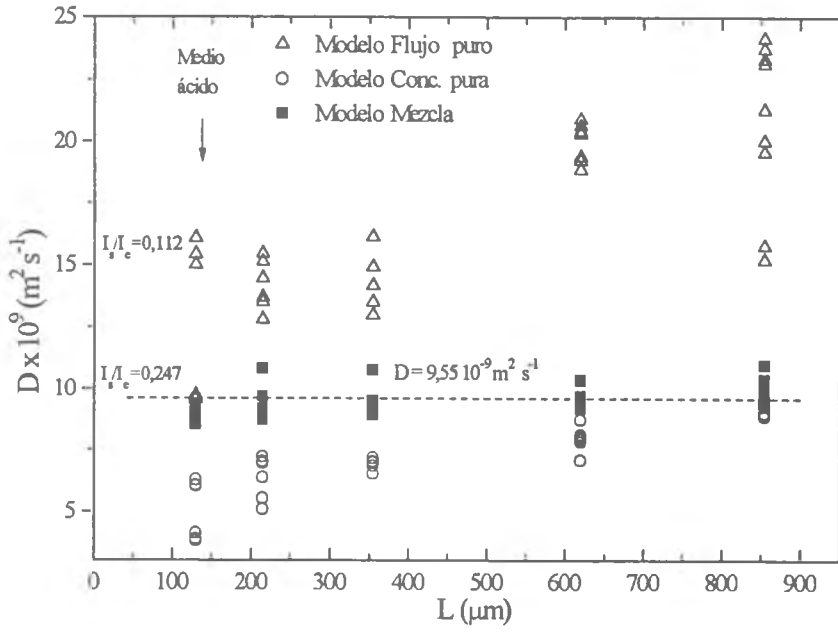


Fig. V.8 Variación del coeficiente de difusión para Fe/Pd a 25°C calculado con el modelo de mezcla (■) (ec.III-9) y con el modelo de concentración pura (○) (ec.III-6)

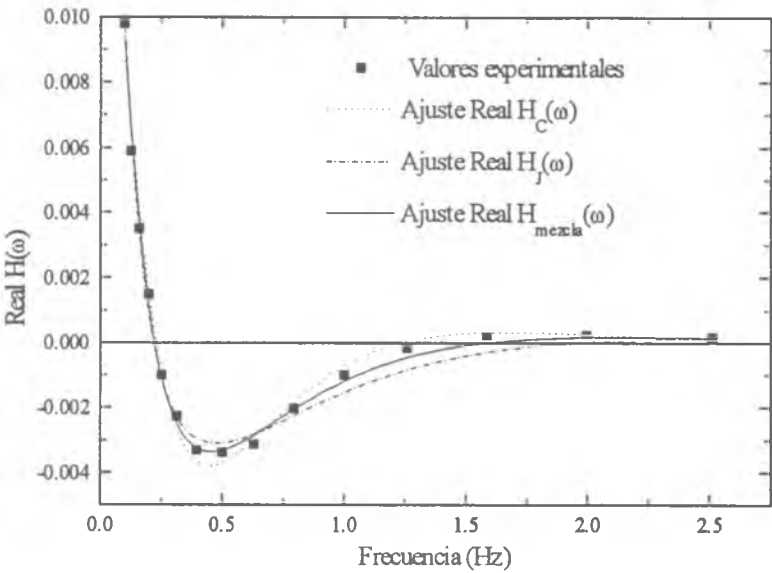


Fig. V.9 Comparación entre los ajustes de la parte real desvinculada del modelo de flujo, de concentración y de mezcla. $L = 215 \mu\text{m}$. Medio básico. 25°C.

V.7.2.3. Corrimiento del ángulo de fase por el porcentaje de mezcla

En la Fig. V.10 se muestra el ajuste del modelo de mezcla a los resultados experimentales obtenidos para una lámina de Fe/Pd de $130\mu\text{m}$ de espesor en H_2SO_4 0,1N como solución de carga, a 25°C . Las curvas experimentales representan seis ensayos realizados bajo las mismas condiciones ($E_e = -1,75V_{\text{ESS}}$, $E_s = -0,20V_{\text{ESS}}$). Los ensayos del grupo denominado b) fueron realizados 22 horas después de haber finalizado los ensayos del grupo a). Se observa entre estos dos grupos de ensayos un corrimiento en las frecuencias características, marcado en la figura con el ángulo $\Delta\phi$, y una diferencia en el tamaño de los diagramas. Como se muestra en la *Tabla V-1* la diferencia entre estos dos grupos son las corrientes estacionarias de entrada y salida. En el grupo a) son más elevadas. Uno de los problemas que se plantean en estas experiencias es la existencia de una lenta deriva en la corriente catódica, que probablemente se deba a un cambio en las propiedades superficiales. De hecho, es imposible encontrar una correlación entre el potencial y la corriente catódica, para distintas láminas.

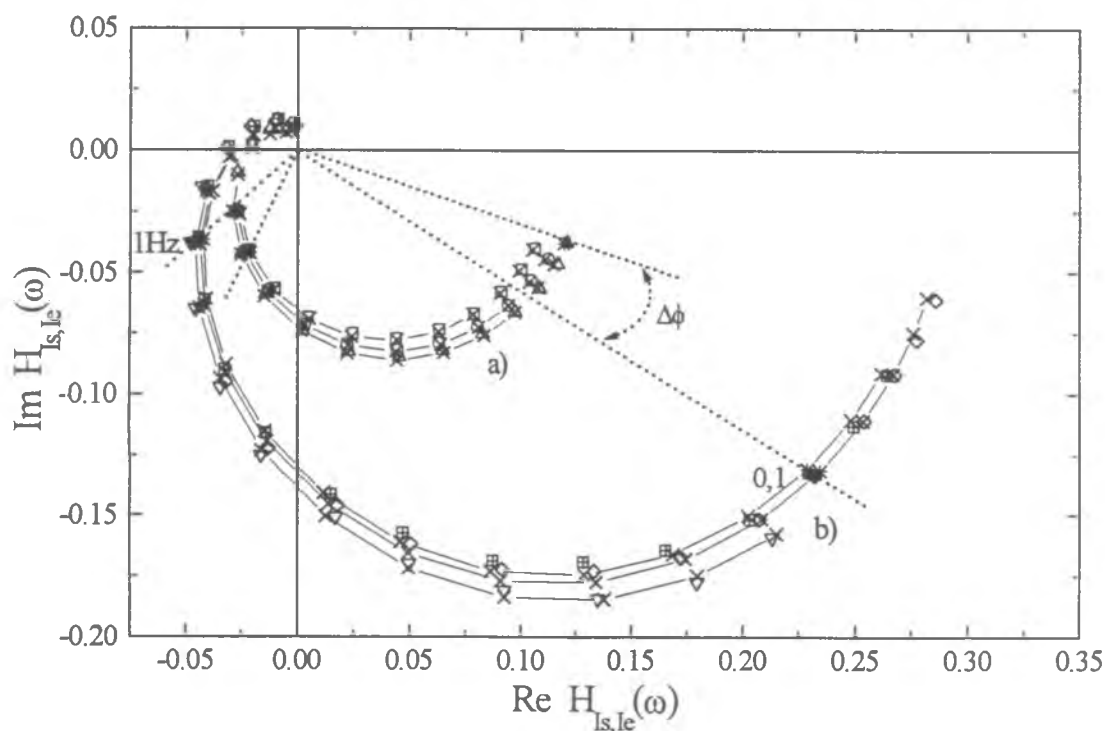


Fig. V.10 Ajuste de partes real e imaginaria vinculadas (modelo de mezcla) al diagrama de Nyquist para Fe/Pd en 0,1N H_2SO_4 /Fe/Pd/0,1N NaOH a 25°C . $E_e = -1,75V_{\text{ESS}}$, $E_s = -0,2V_{\text{ESS}}$. $L=130\mu\text{m}$. b) ensayos realizados 22hs después de finalizados los ensayos a). Símbolos vacíos: resultados experimentales - (-x-) modelos teóricos.

En la 3^{ra}, 4^{ta} y 5^{ta} columna de la *Tabla V-1* se informan los valores de D , k_s y k_e respectivamente, calculados con el modelo de mezcla para una monolámina. A pesar de la diferencia de

tamaño y el corrimiento en las frecuencias características se obtienen valores de D similares para las seis experiencias. El valor de k_s es similar en las seis experiencias, (dentro del error experimental) y, como ya se discutió en la sección *V.7.2.1.*, su valor inferior a 1 es debido a un cambio en la condición de contorno a la salida producido por el depósito de paladio, e independiente de los valores de las corrientes I_e e I_s . En cambio el valor de k_e , que es función de la cantidad de hidrógeno gaseoso que se fuga del lado catódico, es 10 veces superior en las experiencias **a)** donde $I_e - I_s$ (la corriente de fuga) es mayor. En la 6^{ta} columna se da el valor del χ^2/M del ajuste, donde M es el número de datos ajustados (Apéndice A) que da una idea de la precisión del ajuste. En todas las experiencias este valor es similar, pudiéndose decir que todas las curvas se ajustan a este modelo con la misma precisión.

El ajuste realizado para estos mismos ensayos con el modelo de concentración pura proporciona valores de D diferentes para cada grupo de ensayos, como puede verse en la *Fig. V.8* (círculos vacíos a 130 μm de espesor), ya que el ángulo de desfase ϕ para este modelo es función de D (*ec. III-7*).

	$I_e(\mu\text{Acm}^{-2})$	$I_s(\mu\text{Acm}^{-2})$	$D(\text{m}^2\text{s}^{-1})$	k_s	k_e	χ^2/M
a)	456,7	51	9,59E-09 10,3%	3,86E-01 7,7%	1,71E-02 12,7%	1,17E-03
	400	49	9,36E-09 9,8%	3,96E-01 5,9%	1,58E-02 10,8%	9,85E-04
	400	49	8,98E-09 9,8%	4,48E-01 6,3%	1,72E-02 11,1%	1,32E-03
b)	75,8	18,7	8,61E-09 10,5%	3,76E-01 4,9%	1,60E-03 29,6%	3,25E-03
	76,7	19	8,79E-09 10,2%	3,55E-01 4,3%	1,48E-03 27%	3,43E-03
	76,7	18,3	8,75E-09 10,4%	3,42E-01 4,6%	1,29E-03 32,4%	3,47E-03

Tabla V-1: Características estacionarias (I_e e I_s) y parámetros de modelización (D , k_s , k_e y χ^2/M) para el modelo de mezcla aplicados a los ensayos de la *Fig. V.10*.

V.7.2.4.El ajuste de fase

En la *Fig. V.11* se muestran como ejemplo los resultados del argumento de las fases experimentales calculados por Newton-Raphson a partir de las *ec. III-7*, en función de la raíz cuadrada de la frecuencia angular ω para ensayos en una lámina de Fe/Pd de 855 μm de espesor en 0,1N NaOH, a 25°C, y teniendo en cuenta que para este espesor el sistema se comporta

como una monolamina (sección III-5.). Se han graficado dos ensayos para mostrar su reproducibilidad. Para cada ensayo se calculó el ajuste de concentración (símbolos vacíos) y el de flujo (símbolos llenos) (*ec. III-7*). En la *Tabla V-2* se muestran los resultados de las regresiones lineales y en la *Tabla V-3* los valores de los coeficientes de difusión calculados. Los valores de D son similares a los calculados con el modelo de concentración de partes real e imaginaria vinculadas (*V.7.2.1.c*), siendo apenas inferiores a los calculados con el modelo de mezcla. De la *Fig. V.11* y la *Tabla V-2* se puede ver que la regresión lineal para el modelo a concentración pasa por cero (dentro del error experimental), requisito exigido por el modelo, cosa que no ocurre en el ajuste a flujo, en concordancia con los ajustes de partes real e imaginaria vinculadas, y los de partes real e imaginaria desvinculadas, como se verá en la siguiente sección.

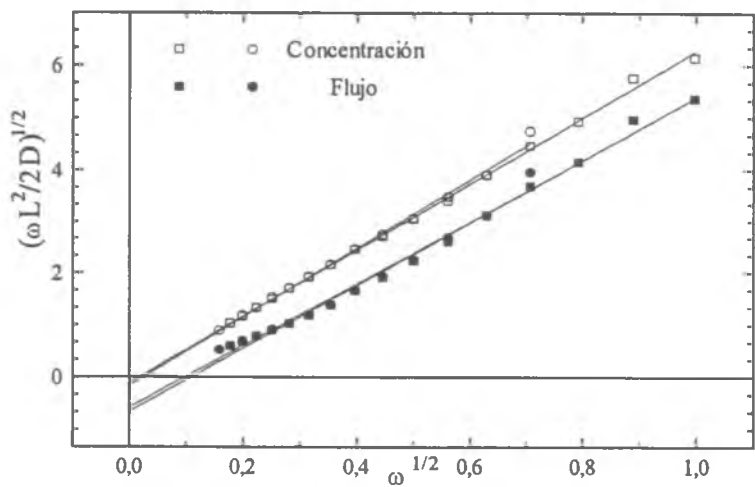


Fig. V.11 Comparación de los ajuste de fase a concentración y a flujo en una experiencia sobre Fe/Pd en 0,1N NaOH a 25°C. L = 855 μm. E_e = -1,75 V_{ess}, E_s = -0,3 V_{ess}.

	O. al Origen	Error	L / (2D) ^{1/2}	Error
Concentración				
□	-0,109	34%	6,39	1,1%
○	-0,165	33%	6,63	2%
Flujo				
■	-0,660	10%	6,06	2%
●	-0,578	16,2%	5,93	3,8%

Tabla V-2. Ordenada al origen y pendiente (L / (2D)^{1/2}) a concentración y a flujo según el ajuste de fases con las ecs.III-7 para los ensayos de la Fig. V.11

	D(m ² s ⁻¹) Concentración	Error	D(m ² s ⁻¹) Flujo	Error
□■	8,9542E-09	2,14%	9,9542E-09	3,99%
○●	8,3265E-09	4,03%	10,404E-09	7,74%

Tabla V-3. Coeficiente de difusión (D) a concentración y a flujo calculado del ajuste de fases con las ec.III-7 para los ensayos de la Fig. V.11.

V.7.2.5.Ajustes de partes real e imaginaria desvinculadas

Las Fig. V.12 muestran los ajustes por cuadrados mínimos no lineales de las partes real e imaginaria según los modelos de mezcla (Fig. V.12a), concentración (Fig. V.12b) y flujo (Fig. V.12c) para una lámina de Fe/Pd de 620 μm de espesor en 0,1N NaOH a 25°C.

Se observa que el modelo de mezcla y el de concentración se ajustan bien a los resultados experimentales, no así el de flujo, en concordancia con los resultados obtenidos en las secciones anteriores para los ajustes de partes real e imaginarias vinculadas y de fase para Fe/Pd.

Los parámetros obtenidos, tanto de la parte real como de la imaginaria, en el caso de los ajustes del modelo de mezcla y concentración, coinciden dentro del error experimental, como puede verse en la Tabla V-4.

Mezcla	D _{re} (m ² /s)=9,73E-9	k _{sRe} =0,328	k _{eRe} =8,40E-3	χ ² _{Re} =5,9E-8
	D _{lm} (m ² /s)=9,75E-9	k _{sIm} =0,326	k _{eIm} =8,37E-3	χ ² _{Im} =6,0E-8
Concentración	D _{re} (m ² /s)=7,54E-9	k _{Re} =35,8		χ ² _{Re} =2,62E-7
	D _{lm} (m ² /s)=7,52E-9	k _{Im} =35,6		χ ² _{Im} =2,64E-7
Flujo	D _{re} (m ² /s)=1,96E-8	k _{Re} =0,0459		χ ² _{Re} =6,52E-6
	D _{lm} (m ² /s)=2,04E-8	k _{Im} =0,0469		χ ² _{Im} =6,11E-6

Tabla V-4: Parámetros obtenidos para los modelos de mezcla, concentración y flujo a partir de ajustes de partes real e imaginaria desvinculadas para los ensayos de la Fig. V.12.

Como se discutió en la sección anterior, si bien el modelo de concentración se ajusta satisfactoriamente a los datos experimentales, el valor del coeficiente de difusión es menor que el obtenido por el ajuste del modelo de mezcla por las mismas razones expuestas.

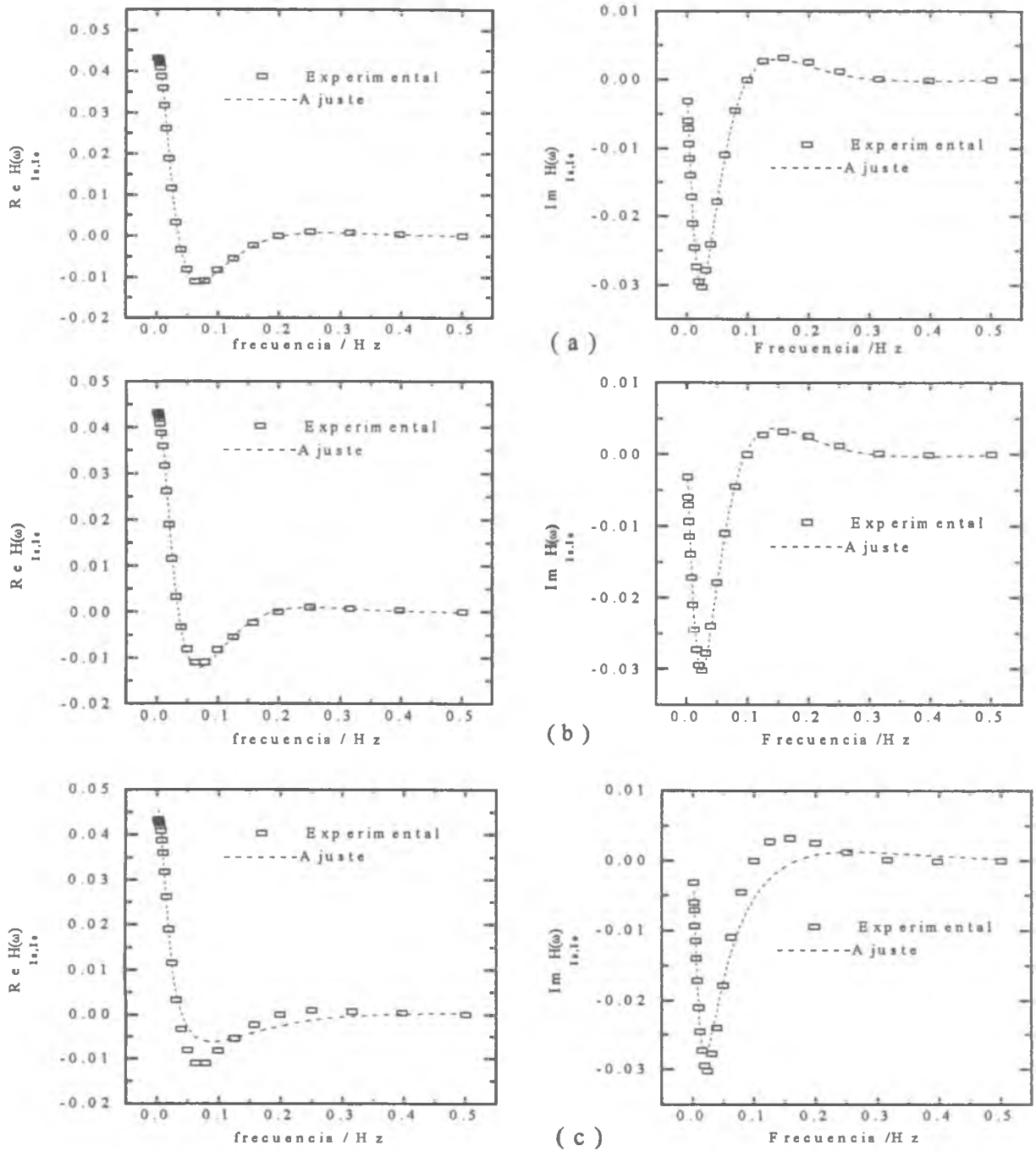


Fig. V.12: Ajuste de partes real e imaginaria desvinculadas para Fe/Pd en 0,1N NaOH a 25°C. $E_e = -1,75V_{ESS}$, $E_s = -0,2V_{ESS}$. $L=620\mu m$. a) modelo de mezcla. b) modelo de concentración. c) modelo de flujo.

V.7.3. Análisis de los resultados a partir de los modelos para experiencias en Fe/óxido

En la sección V.1. se ha mostrado la diferencia notable existente entre los diagramas de Nyquist con y sin paladio a la salida de la lámina de hierro, tanto en el tamaño y la forma, co-

mo en el corrimiento de las frecuencias características. Estos efectos son claramente debidos a la película pasiva que se forma en este sistema del lado de detección. Estas películas semiconductoras albergan en su interior campos eléctricos intensos, independientes del potencial anódico aplicado, y en consecuencia independientes del espesor de la película. El hecho de no observarse un corrimiento de las frecuencias características al variar el potencial anódico (crecimiento del óxido), es un buen argumento para suponer la existencia de transporte bajo campo alto en la película pasiva (sección III.3). Sin embargo, la pérdida de la apariencia circular a bajas frecuencias, implica la presencia de un fenómeno ajeno a un sistema compuesto por fases en serie, en el cual, independientemente de las propiedades de transporte de las fases, siempre dan como resultado una apariencia circular a bajas frecuencias. Se puede esperar este tipo de comportamiento sólo en sistemas en los cuales existen fenómenos en paralelo. Basándose en las observaciones de Manolatos *et al.*⁽³⁾ en donde se pone en evidencia la fuga de hidrógeno gaseoso del lado de detección, por la observación de burbujas de hidrógeno, se puede pensar que esta deformación de los diagramas es debida a dos fenómenos en paralelo sobre la superficie de salida: la recombinación en hidrógeno gaseoso y la oxidación de hidrógeno para dar la corriente I_s .

En el capítulo III.6 se discutió el problema de la fuga de hidrógeno del lado de salida, basándose en el hecho de que el flujo de fuga, desde el punto de vista de la cinética química, debe ser función de la concentración en $x = L$, lo que implica la no existencia de un flujo límite [$C(L,t) \neq 0$]. A partir de estas consideraciones, se definió el coeficiente de fuga como $k_s(\omega) = [1 - k_s^f \frac{C(L,\omega)}{J(L,\omega)}]$ que depende de la función de transferencia entre la concentración y el flujo de salida. Esta función de transferencia depende de las propiedades físicas de la superficie de salida y si la concentración y el flujo de salida no están en fase, puede ser un coeficiente complejo⁽⁴⁾.

A partir de esta discusión queda claro que cualquier modelo que ajuste correctamente los resultados experimentales de Fe/óxido, debe tener en cuenta esta fuga.

V.8. Resultados de la variación del coeficiente de difusión con la temperatura

Se realizaron experiencias variando la temperatura con el fin de calcular las energías de activación (Q) y el factor preexponencial D_0 de la ecuación de Arrhenius:

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

Se trazaron los gráficos de Arrhenius para experiencias en medio ácido y básico entre 25 y 60 °C (*Fig. V.13* y *Fig. V.14*). Los valores de D utilizados fueron los calculados por el ajuste del modelo de mezcla, que son independientes del espesor, como se mostró en la sección V.7.2.2. En algunas temperaturas se realizaron duplicados o triplicados con el fin de ver la reproducibilidad de los ensayos. La dispersión es del 6% máximo (un σ), error que es aceptable en la determinación de un coeficiente de difusión para este tipo de sistemas. Esta dispersión es causada por el ruido tanto electrónico como electroquímico. Este último se puede disminuir en base a un buen diseño de las celdas. Sin embargo, se presenta el problema que en este ámbito de temperaturas, si se toma como energía de activación el valor informado por McLellan *et al*⁽⁵⁾ y Nagano *et al*⁽⁶⁾, la diferencia en los D es sólo del 10% entre los valores extremos. Esto muestra que los datos de energía de activación de este trabajo no son lo suficientemente precisos, pero confirman que la energía de activación es del orden de 4 a 6 kJ/mol. Por otra parte, estos resultados son independientes del medio de carga (ácido o básico), y mucho menores que los obtenidos por métodos de saltos (10 a 15 kJ/mol). Estos valores de Q están de acuerdo a los valores predichos por el modelo elástico de esferas rígidas ($Q = 5,4\text{kJ/mol}$) que calcula la energía de activación sólo a partir del trabajo de las fuerzas elásticas durante el salto.

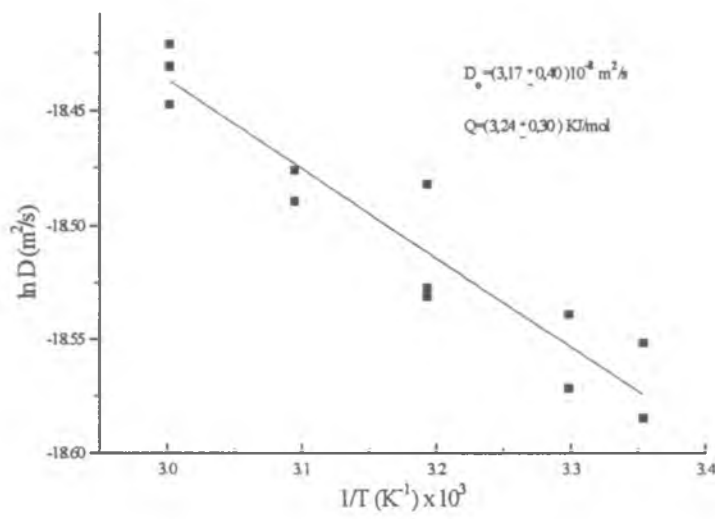


Fig. V.13: Gráfico de Arrhenius para ensayos en Fe/Pd de 130 μm de espesor en 0,1N H_2SO_4 como solución de carga.

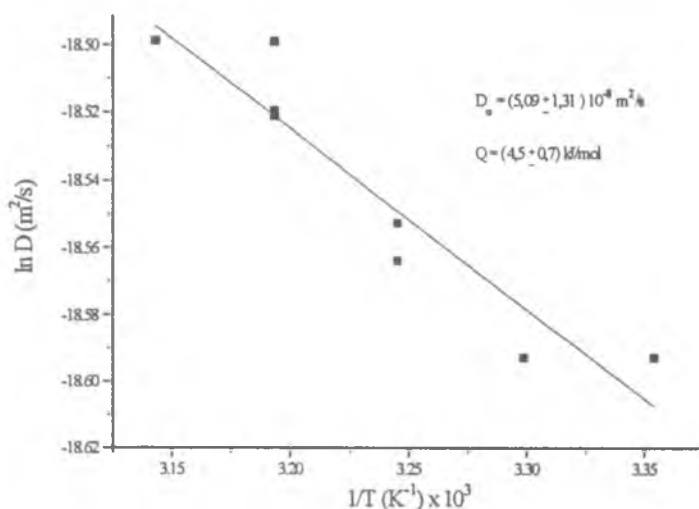


Fig. V.14: Gráfico de Arrhenius para ensayos en Fe/Pd de 355 μm de espesor en 0,1N NaOH.

V.9. Bibliografía

- 1.- J. O'. M. Bockris, J. Mc Breen, L. Nanis. J. Electrochem. Soc. 112, 1025 (1965).
- 2.- W. Beck, J. O'. M. Bockris, J. Mc Breen, L. Nanis. Proc.Roy Soc. 290, 220 (1966).
- 3.- P. Manolatos, M. Jérôme, J. Galland. Electrochim. Acta 40, 867 (1995).
- 4.- J. Ross Macdonald, Impedance Spectroscopy. Emphasizing solid materials and systems. John Willey & Sons, New York, 1987.
- 5.- K. Kiuchi, R.B. McLellan. Acta Met. 31, 961, (1983).
- 6.- M. Nagano, I. Hayashi, N. Othani, M. Isshiki, K. Igaki. Trans. Japan Inst. Metals 22,423 (1981).

Conclusiones

Uno de los objetivos de este trabajo de tesis fue determinar si la técnica de impedancia electroquímica es una herramienta útil para el estudio de la permeación de hidrógeno en metales, es decir si es lo suficientemente sensible a los cambios que modifican el transporte de hidrógeno, especialmente ante la presencia de películas superficiales de óxido. Para ello se seleccionaron las corrientes electroquímicas de entrada y de salida de hidrógeno como las variables que definen la nueva función de transferencia de permeación electroquímica $H_{I_s, I_e}(\omega)$. En ella se encuentran las propiedades intrínsecas del sistema, como también la información sobre las condiciones de contorno existentes a la entrada y a la salida del material, o en las distintas fases del sistema. Frente a la técnica clásica de saltos, la impedancia electroquímica tiene la ventaja que, al ser pequeña la perturbación aplicada al sistema, las ecuaciones que lo describen pueden ser linealizadas con el fin de obtener soluciones analíticas de las funciones de transferencia, lo que implica una profundización en el conocimiento de la cinética del proceso.

Se puso a punto la técnica de impedancia electroquímica para la obtención de la función de transferencia de permeación, que presenta escasos precedentes en la literatura.

En forma simultánea, se fueron realizando los ensayos de permeación de hidrógeno con la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica, y los desarrollos matemáticos de modelos de difusión de hidrógeno en metales y óxidos, que permitirían explicar los resultados experimentales.

Se concluyó que la función de transferencia de permeación electroquímica $H_{I_s, I_e}(\omega)$ es sensible a las variables que modifican el transporte de hidrógeno en metales. Por medio del ajuste de los modelos teóricos a los resultados experimentales, se pudieron determinar parámetros característicos de la difusión de hidrógeno en hierro puro, como el coeficiente de difusión y su energía de activación, que están en concordancia con los publicados en la literatura por otras técnicas. Se definieron a su vez otros parámetros relacionados con los procesos de descarga, adsorción y recombinación de hidrógeno.

Los aportes específicos del presente trabajo se pueden resumir en:

Modelización de las funciones de transferencia

Se presentó un método de cálculo de las funciones de transferencia para la permeación de hidrógeno en metales, a partir de la resolución de las ecuaciones diferenciales que los describen.

Se definieron para cada sistema dos soluciones de la función de transferencia: una de concentración y otra de flujo. Se mostró que éstas no son independientes y que están relacionadas a través de una nueva función, que fue denominada de vínculo.

Se demostró que la solución de un sistema multilaminado en serie es igual al producto de las funciones de transferencia de cada lámina, teniéndose en cuenta las distintas constantes de Henry entre las diferentes fases del sistema.

Se analizó el problema de trampas a partir del modelo cinético de McNabb y Foster, donde, si bien se obtuvo una solución del problema, las ecuaciones de recurrencia obtenidas sólo se pueden evaluar por métodos numéricos. Sin embargo, con ciertas simplificaciones, como en el caso del modelo de Iino (sección III.8.), se pudo llegar a una solución accesible, cuyo diagrama de impedancia presentaría una importante deformación a bajas frecuencias.

Se desarrolló un modelo general que considera la relación entre las corrientes de entrada y de salida con el flujo de hidrógeno en la lámina metálica. En este modelo se contemplan los efectos de la fuga de hidrógeno gaseoso, lo que permite relacionar las concentraciones y/o flujos de hidrógeno con las corrientes electroquímicas de entrada y salida.

Ajuste a los resultados experimentales

En el caso de los ensayos sobre láminas de Fe/Pd se encontró que el modelo que mejor ajusta los resultados es el de mezcla para una monolámina. Por medio del mismo se obtienen coeficientes de difusión, independientes del espesor, cuyo valor coincide con el obtenido por otros métodos y que es considerado en la literatura como el valor correcto de D en hierro- α a 25°C. A partir del análisis de los resultados experimentales con este modelo, se obtiene un valor del coeficiente k_s real, e inferior a uno, lo que implicaría una fuga de hidrógeno del lado de salida. Sin embargo, en los ensayos sobre Fe/Pd no se observa un cambio en la corriente de salida al aumentar el potencial anódico, lo que indicaría que la película de paladio depositada permitiría una detección completa del hidrógeno que difunde. Esta contradicción llevaría a pensar que no es válida la condición de concentración de hidrógeno nula en la superficie de salida. Esto podría ser debido a la presencia de oxígeno en la interfase Fe/Pd y al hecho de que el paladio depositado suele ser nanocristalino, con una gran cantidad de defectos.

A pesar de la incertidumbre sobre el significado del valor de k_s , el depósito de una película delgada de paladio sobre la superficie de detección de una lámina de hierro permite el cálculo del coeficiente de difusión en hierro puro, al impedir la formación de la película pasiva, y acelera el proceso de medición al aumentar el dominio de frecuencias características de las medidas.

El modelo teórico que considera que la corriente catódica está en fase con la concentración de hidrógeno en la superficie de entrada (modelo de concentración), permite también un ajuste satisfactorio a nivel del valor de función objetivo χ^2 (una medida de la calidad del ajuste), fundamentalmente cuando la corriente de entrada es superior a la de salida.

Se determinó que la presencia de óxidos superficiales dificultan la salida de hidrógeno, actuando como una impedancia más al pasaje de hidrógeno. La función de transferencia de permeación, detecta esta impedancia adicional a través de un corrimiento significativo de las frecuencias características de los diagramas de Nyquist y de una deformación a bajas frecuencias del mismo. Se piensa que esta deformación de los diagramas se debe a dos fenómenos que se suman (en paralelo) sobre la superficie de salida: la recombinación en hidrógeno gaseoso más la oxidación del hidrógeno para dar la corriente I_s . Cualquier modelo que ajuste correctamente los resultados experimentales de Fe/óxido debe incluir impedancias en paralelo.

De los cálculos del coeficiente de difusión en función de la temperatura, se determinó una energía de activación del orden de 4 a 6 kJ/mol, valor que está de acuerdo con el predicho por el modelo elástico de esferas rígidas.

Apéndice A

A. Ajuste por cuadrados mínimos no lineales (CNLS) de las F. de T. experimentales con los modelos teóricos desarrollados.

La verificación de los modelos teóricos con los datos experimentales fueron llevados a cabo por medio de ajustes por cuadrados mínimos no lineales (CNLS).

Se va a presentar en este apéndice el método matemático utilizado, y la rutina principal de cálculo desarrollada para seis parámetros de ajuste, pero que eventualmente puede ser variada para más parámetros⁽¹⁾. La razón del desarrollo de estos métodos de cálculo en QB45 está ligada a la existencia del programa de adquisición de datos realizado en este laboratorio para manejar el analizador de frecuencias (SOLARTRON 1254). La idea del desarrollo de estas rutinas es su incorporación al programa de adquisición, permitiendo esto realizar cálculos durante o después del ensayo, lo que produce una gran economía de tiempo.

A.1. Definición de la función objetivo

Vamos a considerar el ajuste de un modelo que depende de manera no lineal de un conjunto M de parámetros a_k , $k=1,2,\dots,M$. Para ello se define la función objetivo χ^2 como:

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^N [y_i - y(x_i, a_1 \dots a_M)]^2$$

ec. A-1

donde (x_i, y_i) son los valores medidos, N es el número de puntos medidos e $y(x_i, a_1 \dots a_M)$ es la función a ajustar que depende de los parámetros a_k y de los valores de x_i .

La definición de la función objetivo como una función chi-2 (χ^2) tiene una justificación teórica basada en que cada punto experimental y_i es medido con un error que es aleatorio y distribuido en una distribución normal (Gauss), alrededor del “verdadero” valor del modelo $y(x_i)$. Si cada punto tiene su propia desviación standard σ_i , la probabilidad total del conjunto de puntos es igual al producto de la probabilidad de cada punto:

$$P = \prod_{i=1}^N \left\{ \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{y_i - y(x_i, a_1 \dots a_M)}{\sigma_i} \right)^2 \right] \Delta y \right\}$$

ec. A-2

Maximizar *ec. A-2* es equivalente a maximizar su logaritmo, que es una función monótonamente creciente, o minimizar su logaritmo cambiado de signo:

$$\sum_{i=1}^N \frac{[y_i - y(x_i, a_1 \dots a_M)]^2}{2\sigma_i^2} \} - \sum_{i=1}^N \ln \Delta y$$

ec. A-3

dado que tanto N , σ_i y Δy no dependen de los a_k , minimizar ec. A-3 con respecto a los a_k es equivalente a minimizar la ec. A-1, el χ^2 con los σ_i todos iguales, es decir, se supone que las incertezas asociadas con cada medida y_i son desconocidas pero iguales. Los factores $1/\sigma_i^2$ son llamados funciones de peso y dependen de la incerteza intrínseca con que se realiza la medida de los y_i .

En el caso de las funciones de transferencia, uno tiene dos ecuaciones paramétricas (parte real y parte imaginaria) en función de la frecuencia ω :

$$\Im m(\omega_i, a_1 \dots a_M) \text{ y } \Re e(\omega_i, a_1 \dots a_M)$$

ec. A-4

Como ya se vio anteriormente, estas dos funciones no son independientes, y su relación viene dada por las relaciones de Kramers-Kronig, o sea que dependen exactamente de los mismos parámetros.

Por lo tanto se define la función objetivo como:

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^N \{ [\Re e_i - \Re e(\omega_i, a_1 \dots a_M)]^2 + [\Im m_i - \Im m(\omega_i, a_1 \dots a_M)]^2 \}$$

ec. A-5

que es igual a la suma de la distancia al cuadrado entre los puntos experimentales y teóricos. Esto es equivalente a calcular la distancia entre dos puntos de un hiper-espacio de $2N$ componentes o el producto escalar consigo mismo del vector diferencia de $2N$ componentes :

$$\begin{pmatrix} \Re e_1 - \Re e(\omega_1, a_1 \dots a_M) \\ " \\ \Re e_i - \Re e(\omega_i, a_1 \dots a_M) \\ " \\ \Re e_N - \Re e(\omega_N, a_1 \dots a_M) \\ \Im m_1 - \Im m(\omega_1, a_1 \dots a_M) \\ " \\ \Im m_i - \Im m(\omega_i, a_1 \dots a_M) \\ " \\ \Im m_N - \Im m(\omega_N, a_1 \dots a_M) \end{pmatrix}$$

ec. A-6

que por otro lado es un invariante frente a los cambios de coordenadas que debe ser una propiedad fundamental de la función objetivo dado que los a_k son magnitudes físicas, que deben ser independientes del sistema de referencia. Con lo cual, si se llama $\mathbf{a}_k$ a la matriz de transformación del vector en el hiper-espacio con respecto a un cambio de coordenadas, entonces $\chi'^2 = \chi^2$ por ser un invariante escalar y $\mathbf{a}'_k = \mathbf{a}_k \mathbf{a}_k$.

A.2. Minimización de la función objetivo

Lo que se busca ahora es encontrar los valores de a_k que hagan mínima la función objetivo χ^2 ; para ello desarrollamos en serie χ^2 hasta el orden dos:

$$\chi^2(\mathbf{a}) = \gamma - \mathbf{d} \cdot \mathbf{a} + \frac{1}{2} \mathbf{a} \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{a}$$

ec. A-7

donde $\mathbf{d}$ es un vector de M componentes y $\mathbf{D}$ es una matriz de $M \times M$. Si la aproximación cuadrática de χ^2 es buena, entonces los valores del mínimo serán:

$$\mathbf{a}_{\min} = \mathbf{a}_{\text{ini}} + \mathbf{D}^{-1} \cdot [-\nabla \chi^2(\mathbf{a}_{\text{ini}})]$$

ec. A-8

donde $\mathbf{a}_{\text{ini}}$ es el vector formado por los a_k iniciales.

Por otro lado, si los $\mathbf{a}_{\text{ini}}$ están muy alejados del los $\mathbf{a}_{\min}$, esta aproximación cuadrática es pobre y el valor calculado de $\mathbf{a}$ no será igual a $\mathbf{a}_{\min}$. Otra posibilidad, es usar una fórmula iterativa de pasos descendientes:

$$\mathbf{a}_{\text{nuevo}} = \mathbf{a}_{\text{ini}} - \text{constante} \cdot [\nabla \chi^2(\mathbf{a}_{\text{ini}})]$$

ec. A-9

Esta ecuación se basa en el hecho de que el gradiente $\nabla \chi^2(\mathbf{a}_{\text{ini}})$ define una dirección que toca a χ^2 sólo en el punto tangente; si esta dirección se multiplica por una constante, se genera una dirección secante que tendrá con χ^2 dos puntos en común $\mathbf{a}_{\text{ini}}$ y $\mathbf{a}_{\text{nuevo}}$, tomando la constante entre 0 y 1 para el caso de la búsqueda de un mínimo se tendrá que $\chi^2(\mathbf{a}_{\text{nuevo}}) < \chi^2(\mathbf{a}_{\text{ini}})$ acercándose al mínimo.

Para usar la ec. A-8 o la ec. A-9 se necesita computar el gradiente de χ^2 con respecto a los parámetros a_k . Para usar sólo la ec. A-8 se necesita además conocer la matriz $\mathbf{D}$, que es la derivada segunda de χ^2 (Hessiano de χ^2), que en este caso es posible evaluar.

En resumen, se usará un método iterativo que se acerca al mínimo de la función χ^2 usando el Hessiano calculado en el punto inicial, que dará un nuevo punto ($\mathbf{a}_{\text{nuevo}}$) que volverá a ser usado como $\mathbf{a}$ inicial, y así sucesivamente hasta llegar a un valor estable con respecto a una tolerancia predeterminada, combinado con un método de pasos descendientes (método de Levenberg-Marquardt) que se explicará una vez dadas las bases del método del Hessiano. A medida que se acerca al mínimo, más exacta se vuelve la aproximación cuadrática de χ^2 siendo la *ec. A-8* cada vez más exacta y la velocidad de aproximación al mínimo cada vez más alta.

A.3. Método del Hessiano

Si se quiere ajustar el modelo:

$$y = y(x; \mathbf{a})$$

ec. A-10

con :

$$\chi^2(\mathbf{a}) = \sum_{i=1}^N \left[\frac{y_i - y(x_i; \mathbf{a})}{\sigma_i} \right]^2$$

ec. A-11

El gradiente de χ^2 respecto a los parámetros $\mathbf{a}$, que debe ser cero en el mínimo, tiene componentes:

$$\frac{\partial \chi^2}{\partial a_k} = -2 \sum_{i=1}^N \frac{[y_i - y(x_i; \mathbf{a})]}{\sigma_i^2} \frac{\partial y(x_i; \mathbf{a})}{\partial a_k} \quad k = 1, 2, \dots, M$$

ec. A-12

cuya derivada parcial está dada por:

$$\frac{\partial^2 \chi^2}{\partial a_k \partial a_l} = 2 \sum_{i=1}^N \frac{1}{\sigma_i^2} \left[\frac{\partial y(x_i; \mathbf{a})}{\partial a_k} \frac{\partial y(x_i; \mathbf{a})}{\partial a_l} - [y_i - y(x_i; \mathbf{a})] \frac{\partial^2 y(x_i; \mathbf{a})}{\partial a_l \partial a_k} \right]$$

ec. A-13

Por convención se puede remover el factor 2 definiendo:

$$\beta_k \equiv -\frac{1}{2} \frac{\partial \chi^2}{\partial a_k} \quad \alpha_{kl} \equiv \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \chi^2}{\partial a_k \partial a_l}$$

ec. A-14

haciendo $\alpha = \frac{1}{2} \mathbf{D}$ en la *ec. A-8*, se puede escribir el conjunto de ecuaciones lineales:

$$\sum_{i=1}^M \alpha_{ki} \delta a_i = \beta_k$$

ec. A-15

de la solución de esta ecuación se calculan los incrementos δa_i , siendo $a_{i,j+1} = a_{i,j} + \delta a_i$.

$$\delta a_i = \alpha^{-1} \cdot \beta_k$$

ec. A-16

La matriz α , que es la mitad de la matriz Hessiana, suele llamarse matriz de curvatura.

Por otro lado, en la *ec. A-13* se elimina el término de la derivada segunda de χ^2 . En el caso lineal es obviamente igual a cero; en los casos no lineales, se supone que si el modelo es bueno, estadísticamente el término $[y_i - y(x_i; \mathbf{a})]$ no está correlacionado con el modelo, y finalmente tiende a cero; esto es:

$$a_{kl} = \sum_{i=1}^N \frac{1}{s_i^2} \left[\frac{\partial y(x_i; \mathbf{a})}{\partial a_k} \frac{\partial y(x_i; \mathbf{a})}{\partial a_l} \right]$$

A.4. Método de Levenberg-Marquardt

El método de Levenberg-Marquardt es un método que combina el del Hessiano con el de pasos descendientes. Entre sus ventajas, permite disminuir el tiempo de cálculo y aumentar la estabilidad alrededor del mínimo.

Este método se basa en definir una nueva matriz $[\alpha']$ de la siguiente manera:

$$\alpha'_{jj} = \alpha_{jj}(1 + \lambda)$$

$$\alpha_{jk} = \alpha_{jk}$$

que remplazándola en la *ec. A-15* nos queda:

$$\sum_{i=1}^M \alpha'_{ki} \delta a_i = \beta_k$$

ec. A-17

Cuando λ es grande, la matriz $[\alpha']$ es forzada a ser diagonalmente dominante, entonces la *ec. A-17* se transforma en la *ec. A-9*, de pasos descendientes; por otro lado, cuando λ se acerca a cero, la *ec. A-17* se acerca a la *ec. A-8*, la ecuación del Hessiano.

Los pasos a seguir son los siguientes:

- 1) computar $\chi^2(\mathbf{a})$.
- 2) Se toma un valor modesto del parámetro λ de Marquardt. (v. gr.: $\lambda = 0,001$)
- 3) Se resuelve la *ec. A-17* para $\delta \mathbf{a}$ y evaluar $\chi^2(\mathbf{a} + \delta \mathbf{a})$.
- 4) Si $\chi^2(\mathbf{a} + \delta \mathbf{a}) \geq \chi^2(\mathbf{a})$ se incrementa λ en un factor 10 (o en algún otro factor sustancial) y se vuelve a 3), de manera que al invertir la matriz $[\alpha']$ la constante que multiplica al gradiente $|\beta|$

es menor hasta que se empieza a cumplir que $\chi^2(a + \delta a) < \chi^2(a)$ lo que asegura que el nuevo valor $a + \delta a$ hace disminuir χ^2 .

5) Si $\chi^2(a + \delta a) < \chi^2(a)$ se hace decrecer λ en un factor 10. Se asocia a a el valor de $a + \delta a$ y se vuelve a 3). Esta condición se cumple siempre cerca del mínimo, donde la función χ^2 difiere muy poco de su forma cuadrática, en varias iteraciones λ tiende a cero y $[\alpha']$ se transforma en $[\alpha]$ y el sistema converge por el método del Hessiano.

A.5. Detalle del programa de cálculo

Definición de doble precisión

DEFDBL A-Z

Declaración de las funciones real (fcalreal) e imaginaria (fcalimag) que son calculadas a partir de las fórmulas del modelo a ajustar en dos sub-funciones.

DECLARE FUNCTION fcalreal (var1, v1, v2, v3, v4, v5, v6)

DECLARE FUNCTION fcalimag (var1, v1, v2, v3, v4, v5, v6)

Esta función calcula la *ec. A-5* de cada medida (i%)

DECLARE FUNCTION Epsilon2 (i%)

Sub-rutina de inversión del Hessiano

DECLARE SUB inver (a(), D, n)

Sub-rutinas gráficas y de texto que permiten ver en animación cómo ajustan las curvas imprimiendo los resultados al mismo tiempo.

DECLARE SUB transreim ()

DECLARE SUB ventanadibujos ()

DECLARE SUB gráfico ()

DECLARE SUB Pantalla ()

DECLARE SUB PantallaTexto ()

DECLARE SUB Impresión ()

Dimensionamiento de las variables utilizadas:

DIM bold(6), delta(6), g(6), p(6, 6), hache

DIM wi(50), real(50), imag(50), fcalre(50), fcalim(50)

DIM remax, remin, immin, immax, trei, tref, nt

DIM j%, timi, timf, tre, tim, tcalre, tcalim

DIM ix(6), x(6), dx(6), DerivReal(6, 50), DerivImag(6, 50)

DIM SumaObjetivoNew, SumaObjetivoOld, entrada\$, salida\$

CLS

Constantes usadas

pi = ATN(1) * 4: lamda = .001: L1 = .062

trei = 400: tref = 2000: timi = 600: timf = 2200

Contador% = 0: cont% = 0

Número de parámetros a ajustar (hasta seis).

np = número de parámetros a ajustar (supóngase **n**)

Valores iniciales de los parámetros de donde arranca el ajuste (paso $j\%=1$):

x(1) = 2.2: ix(1) = x(1)

x(2) = 5.5: ix(2) = x(2)

.....

x(n)= 10.2: ix(n) = x(n)

hache = 1E-12 Δx_i para cálculo de la derivada de las funciones.

factor = .1 Factor de velocidad de aproximación a la función objetivo.

precision = .00001 Parámetro de terminación.

Lectura de los datos experimentales a partir de un fichero dado:

INPUT "FICHERO ENTRADA: ", entrada\$

PRINT

entrada\$ = "C:\DIR.1\...\DIR.n\" + entrada\$ + ".DAT"

INPUT "FICHERO SALIDA: ", salida\$

PRINT

salida\$ = salida\$ + ".DAT"

Lectura del fichero experimental.

j% = 0

OPEN "I", #1, entrada\$

DO WHILE NOT EOF(1)

j% = j% + 1

Se lee un fichero secuencial de tres columnas, frecuencia, parte real y parte imaginaria.

INPUT #1, wi(j%), real(j%), imag(j%)

se calcula ω a partir de la frecuencia y se la asocia a la misma variable para no consumir memoria:

wi(j%) = SQR(2 * pi * wi(j%))

LOOP

CLOSE #1

Se calcula **nt**, el número de datos medidos; este dato está implícitamente en el fichero.

nt = j%

Se calcula la función objetivo:

SumaObjetivoNew = 0

FOR i% = 1 TO nt

Función estimada, se la necesita para enviarla a la sub-rutina Epsilon2(i%).

fcalre(i%) = fcalreal(wi(i%), x(1), x(2), x(3), x(4), x(5), x(6))

fcalim(i%) = fcalimag(wi(i%), x(1), x(2), x(3), x(4), x(5), x(6))

Función objetivo:

SumaObjetivoNew = SumaObjetivoNew + Epsilon2(i%)

NEXT i%

Comienza aquí el bucle de cálculo.

DO

Asignación de los parámetros iniciales. Se cargan sólo los parámetros necesarios (**np**); los otros quedan iguales a cero.

FOR k% = 1 TO np

bold(k%) = x(k%)

NEXT k%

Etiqueta necesaria para el método de Levenberg-Marquardt.

recal:

Como se va a recalcular de nuevo la función objetivo **SumaObjetivoNew**, se guarda el valor inicial en **SumaObjetivoOld**

SumaObjetivoOld = SumaObjetivoNew

Se ponen a cero los elementos de la matriz α_{ki} ($p(k\%, i\%)$) y del vector β_k ($g(k\%)$)

ec. A-14.

FOR k% = 1 TO np

FOR i% = 1 TO np

p(k%, i%) = 0

g(k%) = 0

NEXT i%, k%

Se calculan las funciones y las derivadas numéricas con respecto a las a_k . El incremento h en la derivada se lo escribe en forma relativa al valor absoluto del parámetro $\Delta a_k = a_k \cdot h$.

FOR i% = 1 TO nt

Función estimada:

fcalre(i%) = fcalreal(wi(i%), x(1), x(2), x(3), x(4), x(5), x(6))

fcalim(i%) = fcalimag(wi(i%), x(1), x(2), x(3), x(4), x(5), x(6))

FOR k% = 1 TO np

Yvaria = x(k%)

x(k%) = Yvaria * (1 + hache / 2)

demasR = fcalreal(wi(i%), x(1), x(2), x(3), x(4), x(5), x(6))

demasI = fcalimag(wi(i%), x(1), x(2), x(3), x(4), x(5), x(6))

x(k%) = Yvaria * (1 - hache / 2)

demenosR = fcalreal(wi(i%), x(1), x(2), x(3), x(4), x(5), x(6))

demenosI = fcalimag(wi(i%), x(1), x(2), x(3), x(4), x(5), x(6))

DerivReal(k%, i%) = (demasR - demenosR) / (Yvaria * hache)

DerivImag(k%, i%) = (demasI - demenosI) / (Yvaria * hache)

x(k%) = Yvaria

NEXT k%

Se calculan los elementos del vector β_k .

FOR k% = 1 TO np

g(k%) = g(k%) + ((real(i%) - fcalre(i%)) * DerivReal(k%, i%) + (imag(i%) - fcalim(i%)) * DerivImag(k%, i%))

NEXT k%

Se calculan los coeficientes de la matriz α_{kl} ($p(k\%, i\%)$) de $np \times np$.

FOR j% = 1 TO np

FOR k% = 1 TO j%

p(j%, k%) = p(j%, k%) + (DerivReal(k%, i%) * DerivReal(j%, i%) + DerivImag(k%, i%) * DerivImag(j%, i%))

Dado que la matriz α_{kl} es simétrica, se igualan los coeficientes cruzados.

IF j% <> k% THEN p(k%, j%) = p(j%, k%)

NEXT k%, j%

NEXT i%

Se multiplican los elementos diagonales por la variable de Levenberg-Marquardt $(1+\lambda)$:

FOR i% = 1 TO np

p(i%, i%) = p(i%, i%) * (1 + lamda)

NEXT i%

Se invierte la matriz α_{kl} .

CALL inver(p(), D, np)

Se calculan los δ_l .

FOR i% = 1 TO np

delta(i%) = 0

FOR j% = 1 TO np

delta(i%) = delta(i%) + p(i%, j%) * g(j%)

NEXT j%

NEXT i%

Cálculo de los parámetros actualizados:

FOR j% = 1 TO np

x(j%) = ABS(bold(j%) + delta(j%) * factor)

NEXT j%

Cálculo de la nueva función objetivo:

SumaObjetivoNew = 0

FOR i% = 1 TO nt

Función estimada:

fcalre(i%) = fcalreal(wi(i%), x(1), x(2), x(3), x(4), x(5), x(6))

fcalim(i%) = fcalimag(wi(i%), x(1), x(2), x(3), x(4), x(5), x(6))

Función objetivo:

SumaObjetivoNew = SumaObjetivoNew + Epsilon2(i%)

NEXT i%

Comienza el método de Levenberg-Marquardt.

IF SumaObjetivoNew < SumaObjetivoOld THEN

lamda = lamda / 10

Si λ es muy chico se lo anula directamente.

IF lamda < 1D-100 THEN lamda = 0

ELSE

lamda = lamda * 10

FOR k% = 1 TO np

x(k%) = bold(k%)

NEXT k%

GOTO recal

END IF

Se grafican los datos experimentales junto con los datos del ajuste.

CALL Pantalla

Si se cumple la condición se da por finalizado el cálculo.

LOOP UNTIL (ABS(SumaObjetivoOld - SumaObjetivoNew) * 2 / (SumaObjetivoOld + SumaObjetivoNew)) < precision

Se grafican los datos experimentales junto con los datos del ajuste finales.

cont% = 1

CALL Pantalla

Estos tres pasos producen una interrupción y un ruido que indica el resultado final del ajuste.

DO UNTIL INKEY\$ = "": a\$ = INKEY\$: LOOP

SOUND 600, 30

WHILE INKEY\$ = "": WEND

Se imprime en modo gráfico los valores deseados del ajuste.

CALL PantallaTexto

CALL Impresion

Se genera un fichero para importar por un graficador.

Fichero salida ω , parte real e imaginaria experimental y parte real e imaginaria teórica.

OPEN "O", #1, salida\$

FOR n% = 1 TO nt

PRINT #1, $w_i(n\%)^2 / 2 / \pi$, real(n%), imag(n%), fcalre(n%), fcalim(n%)

NEXT n%

CLOSE #1

END

A.6. Bibliografia

1-. W.H. Press, B.P. Flannery, S.A. Teukolsky, W.T. Vetterling. Numerical Recipes. The Art of Scientific Computing. Cambridge University Press, 1989.

Apéndice B

B. Difusión en redes atómicas en presencia de campos eléctricos

En el presente trabajo interesa analizar la difusión en presencia de campos eléctricos, pues en la mayoría de los casos prácticos de permeación electroquímica de hidrógeno, el metal se encuentra recubierto por películas pasivas semiconductoras o aislantes y pueden albergar en su seno campos eléctricos intensos. Como consecuencia de esto, existe una alteración en las propiedades del transporte de hidrógeno, afectando en forma significativa la función de transferencia.

Se presenta aquí un modelo de transporte en presencia de campo eléctrico elaborado por Fromhold *et al* ⁽¹⁾. Este modelo es el más general que existe en la literatura y será desarrollado aquí en forma completa, pues será utilizado, en este trabajo, en la modelización de la funciones de transferencia de sistemas que presentan películas pasivas no conductoras de la electricidad, que desarrollan una caída de potencial apreciable en presencia de un campo eléctrico.

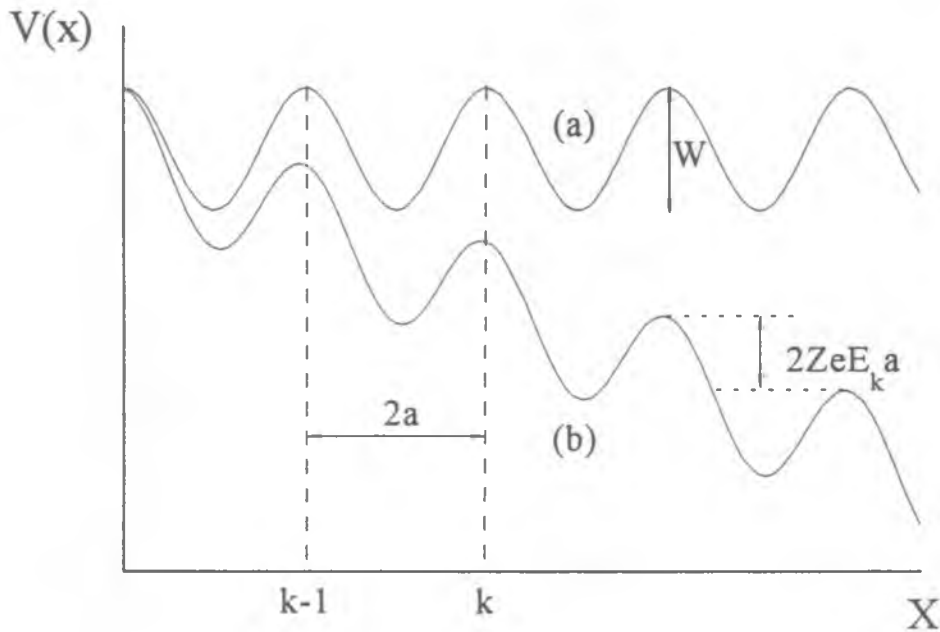


Fig. B.1: Variación de la energía potencial para una partícula libre que difunde a lo largo de una coordenada espacial x en ausencia (a) y en presencia (b) de un campo eléctrico aplicado

Supóngase una red cristalina periódica en la cual se examina el movimiento de una

partícula libre cargada en un campo periódico unidimensional. La energía potencial del campo refleja la interacción promedio de esta partícula con los demás átomos del cristal. En este modelo se considera que ninguno de los átomos, excepto el que realiza el salto, se desplaza de su posición de equilibrio. La energía potencial de interacción puede ser representada por una serie de barreras con máximos y mínimos, todos de la misma energía, como se muestra en la *Fig. B.1* (curva a). Si se aplica sobre este sistema un campo eléctrico externo, se sumará a estas barreras el potencial del campo, como se muestra en la misma figura (curva b).

En el fenómeno de difusión sin campo eléctrico, en la barrera k-ésima, el flujo será la diferencia de dos flujos: $J_k = J_f - J_r$, donde J_f es el flujo hacia adelante y J_r es el flujo hacia atrás de la barrera k-ésima. De la teoría atómica de la difusión se sabe que $J_f = n_{k-1} \nu e^{-W/kT}$ y $J_r = n_k \nu e^{-W/kT}$. Donde n_k es el número de iones por unidad de área, en el plano de potencial k-ésimo; ν es la frecuencia de salto de los iones que difunden; W es la altura de la barrera de potencial; k es la constante de Boltzman y T es la temperatura absoluta.

Si se aplica el campo eléctrico $E(x)$, la barrera de potencial k-ésima presentará a la difusión un salto de potencial superior a la barrera k-1, pero inferior a la k+1. Si la diferencia energética entre dos barreras sucesivas es $2ZeE_k a$, entonces se puede escribir:

$$J_f = n_{k-1} \nu e^{-W - \frac{ZeE_k a}{kT}}$$

$$J_r = n_k \nu e^{-W + \frac{ZeE_k a}{kT}}$$

Donde 'a' es la distancia entre dos barreras de potencial, Ze la carga eléctrica de los iones que difunden y E_k el campo eléctrico en la barrera k-ésima.

Por lo tanto, el flujo J_k será:

$$J_k = \nu \exp(-W / kT) [n_{k-1} \exp(ZeE_k a / kT) - n_k \exp(-ZeE_k a / kT)]$$

ec. B-1

Suponiendo que hay N barreras, entonces se tienen $N+1$ valles o mínimos de potencial, y el recorrido de difusión entonces es $2Na$. La *ec. B-1* involucra el siguiente número de incógnitas: $N+1$ de n_k , $N+1$ de E_k y N de J_k ; en total $3N+2$ incógnitas. Suponiendo que el campo aplicado es homogéneo E_0 , y que E_k es la contribución de éste más la perturbación que pueda ocasionar la carga espacial de los iones difundentes. Aplicando la ecuación de Poisson se puede demostrar que el campo eléctrico es :

$$E_k = E_0 + \frac{Ze}{\epsilon} \sum_{j=1}^k n_{j-1} \quad k=1, \dots, N$$

Donde Ze es la carga de los iones, y ϵ es la permeabilidad eléctrica de medio.

Con la ecuación anterior se reduce el número de incógnitas en $N+1$. Si además se supone un estado estacionario, esto es $J_k = J_{k+1}$ con $k=1, \dots, N-1$ y $\frac{\partial n_k}{\partial t} = 0$ con $k=0, \dots, N$, y teniendo en cuenta que n_N y n_0 no son en sí mismas incógnitas sino condiciones de contorno, se hace posible la resolución del sistema.

De la constancia de flujos $J_k = J_{k+1}$ en cada salto de potencial y de la *ec. B-1* se obtiene que :

$$\Delta k + 1 = \Delta k e^{\frac{2ZeE_k a}{kT}}$$

donde $\Delta k = n_k - n_{k-1}$. Llamando $\xi = \exp(2ZeE_k a / kT)$ se puede escribir la relación anterior como $\Delta k + 1 = \Delta k \xi$, de la cual se tiene que $\Delta k + 1 = \Delta k - 1 \xi^2$. Siguiendo esta idea se llega a que $\Delta k + 1 = \Delta 1 \xi^k$. Ahora, $n_k = \Delta k + n_{k-1} = \Delta k + \Delta k - 1 + n_{k-2}$ luego n_k puede escribirse:

$$n_k = n_0 + \sum_{j=1}^k \Delta j = n_0 + \Delta 1 \sum_{j=1}^k \xi^{j-1} = n_0 + \Delta 1 \frac{\xi^k - 1}{\xi - 1}$$

Si en esta expresión se toma $k=N$, se puede obtener una expresión de $\Delta 1$ en función de n_N . Luego se puede escribir que :

$$n_k = n_0 + (n_N - n_0)(\xi^k - 1) / (\xi^N - 1), \quad k=1, \dots, N-1$$

reemplazando ésta en la *ec. B-1* y reagrupando algunos términos se demuestra que :

$$J_k = 2v \exp(-W / kT) \sinh\left[\frac{ZeE_0 a}{kT}\right] \left[\frac{n_N - n_0 \exp(2NZeE_0 a / kT)}{1 - \exp(2NZeE_0 a / kT)} \right]$$

ec. B-2

Se observa en la *ec. B-2* que si $E_0 = (kT / 2NZe a) \ln(n_N / n_0)$ entonces $J_k = 0$. Esto significa que existe un valor de campo eléctrico que compensa el gradiente de concentraciones.

Puede transformarse la *ec. B-2*, obtenida para el flujo, a un modelo de difusión en el continuo, definiendo $C(x_k)$ que será la concentración de iones entre x_{k+a} y x_{k-a} como:

$$C(x_k) = \frac{n_{k-1} + n_k}{4a}$$

ec. B-3

Si se toma a $C(x_k)$ como una función continua y se la desarrolla en serie :

$$C(x_k \pm a) \equiv C(x_k) \pm a \frac{\partial C}{\partial x} \Big|_{x_k} + \frac{a^2}{2!} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \Big|_{x_k} \pm \dots$$

ec. B-4

de las ec. B-3 y ec. B-4 se desprende que :

$$n_{k-1} = 2aC(x_k - a) \approx 2aC(x_k) - 2a^2 \frac{\partial C}{\partial x} \Big|_{x_k}$$

$$n_k = 2aC(x_k + a) \approx 2aC(x_k) + 2a^2 \frac{\partial C}{\partial x} \Big|_{x_k}$$

ec. B-5

reemplazando éstas en la ec. B-2 y tomando campo eléctrico nulo, queda :

$$J(x_k) = -D \frac{\partial C}{\partial x} \Big|_{x_k}$$

$$D = 4a^2 v \exp(-W / kT)$$

Que es la ley de Fick.

Se verá a continuación cómo se transforma ésta en presencia de un campo eléctrico. Recurriendo a la ec. B-2, pero ahora con campo eléctrico no nulo y teniendo en cuenta la ec. B-5, tras reordenar algunos factores se llega a :

$$J(x) = -D \cosh\left(\frac{ZeEa}{kT}\right) \frac{\partial C}{\partial x} + \frac{D}{a} \sinh\left(\frac{ZeEa}{kT}\right) C(x)$$

Esta última expresión puede reordenarse como:

$$J(x) = -D' \frac{\partial C(x)}{\partial x} + \mu' E_0 C(x)$$

$$D' = D \cosh(ZeE_0 a / kT)$$

$$\mu' = \frac{\mu k T \sinh(ZeE_0 a / kT)}{ZeE_0 a}$$

Luego, se puede decir que existen tres situaciones de interés:

1- Si $ZeE_0 a \gg kT$ entonces $\mu' = \frac{\mu k T \exp(ZeE_0 a / kT)}{2ZeE_0 a}$ siendo el flujo

$$J(x) = \frac{\mu k T \exp(ZeE_0 a / kT)}{2Ze a} C(x) \quad \text{campo alto}$$

Donde se aprecia que el flujo depende exponencialmente del campo eléctrico. En el modelo de Pyun *et al* (Sección III-3) se supone que la existencia de un óxido en la superficie de detección sólo cambia la condición de contorno en dicha cara:

$$J(L, t) = kC(L, t)$$

Teniendo en cuenta que en estas películas de óxido existe un campo eléctrico intenso, el

modelo de campo alto le da una interpretación física a la constante k (igual μ').

2- Si $ZeE_0a \ll kT$ entonces $\mu' = \mu$ y $D' = D$, siendo el flujo

$$J(x) = -D \frac{\partial C(x)}{\partial x} + \mu E_0 C(x) \quad \text{campo bajo (relación de Nernst - Einstein)}$$

3- Si $E_0 = 0$ entonces

$$J(x) = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad \text{campo nulo}$$

Resumiendo, se ha analizado de qué modo afecta a la difusión la presencia de un campo eléctrico en el interior del material, y se ha visto, según la intensidad de éste, cómo cambian las ecuaciones que lo describen.

En el capítulo III se calculan las funciones de transferencia de sistemas que presentan campos eléctricos en las películas pasivas, a partir de los modelos existentes en la literatura⁽²⁻⁶⁾ para compararlas con los resultados experimentales.

B.1. Bibliografía

- 1.- A.T. Fromhold, Jr., Earl L. Cook. *Journal of Applied Physics*. 38, 1546, (1967)
- 2.- A.M. Sukhotin, E.V. Sapelova, M.D. Reingeverts. *Corr. Sci.* 25, 93, (1985)
- 3.- S.I. Pyun, R.A. Oriani. *Corr. Sci.* 29, 485, (1989)
- 4.- R.H. Song, S.I. Pyun, R.A. Oriani. *J. Electrochem. Soc.* 137, 1703, (1990)
- 5.- M.E. Armacanqui, R.A. Oriani. *Corrosion* 44, 696, (1988)
- 6.- R.H. Song, S.I. Pyun, R.A. Oriani. *Electrochim. Acta* 36, 825, (1991)

Apéndice C

C. Condiciones de contorno en las interfases de sistemas multilaminados

En la sección III.1 se tomaron como condiciones de contorno de las interfases del sistema multilaminado, la igualdad de flujos y la constante de equilibrio entre las dos fases. Esta última condición no siempre se cumple, y depende de las propiedades cinéticas entre las fases y del valor del flujo.

Supóngase que en dicha interfase sólo existe igualdad de flujos:

$$J_i(x_i, t) = J_{i+1}(x_i, t)$$

teniendo en cuenta que $\bar{J}(x, t) = C(x, t)\bar{v}(x, t)$, y que el vector flujo no cambia de dirección en la interfase, se tiene que la igualdad de flujos se transforma en:

$$C_i(x_i, t) = k C_{i+1}(x_i, t) \quad \text{con } k = v_{i+1}/v_i$$

ec. C- 1

aplicando logaritmo a ambos miembros y multiplicando por RT , se obtiene que:

$$RT [\ln C_i(x_i, t) - \ln C_{i+1}(x_i, t)] = RT \ln k$$

Teniendo en cuenta la definición del potencial químico ($\mu = \mu^0 + RT \ln C$), el miembro de la izquierda puede ser escrito como $(\mu_i - \mu_i^0) - (\mu_{i+1} - \mu_{i+1}^0)$, por lo que k queda:

$$k = \exp\left[\frac{\mu_i - \mu_{i+1}}{RT}\right] k_{eq} \quad \text{con, } k_{eq} = \exp\left[\frac{\mu_{i+1}^0 - \mu_i^0}{RT}\right]$$

ec. C- 2

siendo k_{eq} la constante de equilibrio.

El k de la ec. C- 2 depende de las concentraciones a través de μ_i y μ_{i+1} , razón por la cual se propone la igualdad de potenciales químicos transformándose k en la k_{eq} , que sólo depende de los estados de referencia y es independiente de la concentración, obteniéndose la segunda condición de contorno usada en la sección III.1.

En el estado estacionario, como se vio en la sección II.1, el flujo es constante, pudiendo expresarse desde el punto de vista cinético del siguiente modo:

$$J(x, t) = q_i \theta_i (1 - \theta_{i+1}) - q_{i+1} \theta_{i+1} (1 - \theta_i)$$

donde θ es la fracción de sitios ocupados ($\theta = C/N$), con N el número de sitios total por unidad de volumen, y C la concentración de partículas por unidad de volumen, q_i y q_{i+1} son las constantes de velocidad del proceso de pasaje de partículas de la fase i a la $i+1$ y viceversa y

$(1-\theta)$ representa la fracción de sitios libres. La ecuación anterior puede ser reordenada de las dos siguientes maneras:

$$\frac{\theta_{i+1}(1-\theta_i)}{\theta_i(1-\theta_{i+1})} = \frac{q_i}{q_{i+1}} - \frac{J(x,t)}{q_{i+1}\theta_i(1-\theta_{i+1})}$$

o

$$\frac{\theta_i(1-\theta_{i+1})}{\theta_{i+1}(1-\theta_i)} = \frac{q_{i+1}}{q_i} - \frac{J(x,t)}{q_i\theta_{i+1}(1-\theta_i)}$$

Consecuentemente, para que se cumpla el equilibrio, es necesario que el segundo término de la derecha tienda a cero para ambas ecuaciones, esto es, $J(x,t)/q_i$ o $J(x,t)/q_{i+1}$ tiendan a cero. Estos son los requerimientos que deben cumplirse cuando exigimos la igualdad de potenciales químicos.