

UNIVERSIDAD NACIONAL DE GENERAL SAN MARTÍN

INSTITUTO DE TECNOLOGÍA

**Estudio de la permeación de hidrógeno en
láminas metálicas por espectroscopía de
impedancia electroquímica (*)**

Magister Eduardo Ariel Crespo

Directores

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

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

República Argentina

1999

UNIVERSIDAD NACIONAL DE GENERAL SAN MARTÍN

INSTITUTO DE TECNOLOGÍA

**Estudio de la permeación de hidrógeno en
láminas metálicas por espectroscopía de
impedancia electroquímica ^(*)**

Magister Eduardo Ariel Crespo

Directores

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

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

República Argentina

1999

Agradecimientos

Debo expresar mi gratitud :

Al CONICET, por el apoyo económico que me brindase para realizar este trabajo de Tesis.

A las autoridades del Instituto de Tecnología de La Universidad Nacional de General San Martín, y de la Comisión Nacional de Energía Atómica, por facilitar los medios para la realización de ésta.

A mis Directores de Tesis, los Dres. R. M. Carranza y J. R. Collet Lacoste, sin cuya valiosa orientación y conocimiento hubiera sido imposible la realización de este trabajo.

Al Dpto. de Física de Universidad Nacional del Comahue, por facilitarme el desarrollo de parte de este trabajo en dicha institución.

A los Lic. P. Bruzzoni y M. A. Castro por sus valiosos aportes

Al personal técnico de la CNEA por la ayuda prestada en la elaboración de parte del instrumental empleado

Resumen

El aporte original de este trabajo consiste en la implementación de la técnica de modulación electroquímica para abordar el análisis del transporte de hidrógeno a través de láminas metálicas. Al esquema experimental clásico de la permeación de hidrógeno, doble celda de permeación con sus correspondientes potencióstatos, se agrega la modulación del potencial de generación de hidrógeno, lo que conduce a la medición de la función de transferencia de permeación. Una de las ventajas de la modulación es que permite separar procesos cuyas constantes de tiempo son diferentes. Los resultados experimentales obtenidos muestran los significativos aportes que puede brindar esta técnica respecto a las de saltos de potencial o corriente.

Para ello se seleccionaron las corrientes electroquímicas de entrada (j_0) y de salida (j_L) de hidrógeno como las variables que definen la función de transferencia de permeación electroquímica $H_{j_L, j_0}(\omega)$. 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 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, ayudando a una mejor comprensión de la cinética del proceso.

Se encontró que la función de transferencia de permeación electroquímica 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 paladio, en hierro paladiado y en hierro pasivo: coeficientes de difusión, energías de activación, etc.. Se definieron a su vez otros parámetros cinéticos relacionados con los mecanismos superficiales de descarga, adsorción y recombinación de hidrógeno. A través de una solución numérica por diferencias finitas se demostró que la coexistencia de zonas superficiales microscópicas con y sin recubrimiento de Pd distribuidas uniformemente sobre la superficie no alteran la permeación de hidrógeno en comparación con la obtenida con un recubrimiento perfecto de Pd del mismo espesor. Se planteó un modelo para la interpretación de los espectros obtenidos en láminas de hierro cuando en su caras de salida se permite el crecimiento de una película pasiva. Este modelo predice la existencia de trampas al flujo de hidrógeno dentro de la película pasiva.

ABSTRACT

The original contribution of this work consists on the implementation of the electrochemical modulation technique in order to approach the analysis of hydrogen transport through metallic sheets. Besides the classical experimental set-up for the hydrogen permeation, permeation double cell with their corresponding potentiostats, the modulation of the potential of generation of hydrogen is added, which leads to the mensuration of the permeation transfer function. One of the advantages of this modulation is that it allows to separate processes with different time constants. The obtained experimental results show the significant contributions that this technique could offer in comparison to those obtained with potential or current step technique.

For this purpose the hydrogen input and output electrochemical current densities (j_0 and j_L) were selected in order to define the electrochemical permeation transfer function $H_{j_L, j_0}(\omega)$. It contains the intrinsic properties of the system, as well as the information on the boundary conditions both at the input and output sides of the material, and in the different phases of the system. In front of the classical step method, this technique has the advantage that, the applied perturbation to the system being too small, the equations describing it could be linearized obtaining analytic solutions of the transfer functions, helping to a better understanding of the kinetics of the process.

It was found that the electrochemical permeation transfer function is sensitive to the variables that modify the transport of hydrogen in metals. By means of the fitting of the theoretical developed models to the experimental results, characteristic parameters of the diffusion of hydrogen in palladium, in palladium plated iron and in passive iron, could be determined: diffusion coefficients, activation energies, etc. Other kinetic parameters related to the surface discharge, adsorption and hydrogen recombination mechanisms were also determined. It was demonstrated, through a numeric solution with finite differences, that the coexistence of microscopic zones with and without Pd coverage evenly distributed over the surface doesn't alter the permeation of hydrogen in comparison with what would be obtained with a perfect Pd coverage of the same thickness. A theoretical model for the interpretation of the experimental spectra obtained for iron sheets with one of its faces covered with a passive film was proposed. This model predicts the existence of hydrogen traps inside the passive film.

Indice

	Pag.
Introducción	1
Capítulo I: Permeación de hidrógeno. Antecedentes	5
I.1 Técnicas Experimentales	5
I.1.1 Carga de hidrógeno	5
I.1.2 Detección de hidrógeno	8
I.1.3 Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS)	10
I.2 Reseña bibliográfica	10
I.2.1 Difusión de hidrógeno en hierro	10
I.2.1.1 Carga de hidrógeno en medio ácido	11
I.2.1.2 Carga de hidrógeno en medio básico	11
I.2.1.3 Precarga de hidrógeno	11
I.2.1.4 Detección de hidrógeno	12
I.2.1.5 Estado de las superficies de carga y de detección	12
I.2.1.6 Control de la pureza del electrolito	13
I.2.1.7 Coeficiente de difusión (D)	13
I.2.2 Difusión de hidrógeno en paladio	14
I.2.9 Las funciones de transferencia aplicadas a la permeación de hidrógeno en metales	16
I.3 Referencias	17
 Capítulo II: La Función de Transferencia	 23
II.1 La función de transferencia para la ecuación de difusión	23
II.2 Representación gráfica de la función de transferencia	28
II.3 Las relaciones de Kramers-Krönig	33
II.4 Transitorio de permeación	33
II.5 Perturbación sobre el estado estacionario	37
II.6 Referencias	39
 Capítulo III: Desarrollo de la función de transferencia electroquímica de permeación en función de los mecanismos de descarga y detección de hidrógeno	 41
III.1 Mecanismo electroquímico de descarga de hidrógeno en metales	41
III.2 Mecanismo electroquímico de detección de hidrógeno	42
III.3 El modelo de mezcla	43
III.4 La proporción de mezcla	48
III.5 Referencias	53

Capítulo IV: Parte Experimental	55
IV.1 Dispositivo Experimental	55
IV.2 Preparación de las láminas metálicas	60
IV.2.1 Láminas de paladio	60
IV.2.2 Láminas de hierro paladiadas	60
IV.2.3 Láminas de hierro	60
IV.3 Resultados experimentales	61
IV.3.1 Influencia de los distintos parámetros sobre los espectros	61
IV.3.2 Influencia del estado de la superficie de salida	61
IV.3.3 Variación del módulo de los espectros	63
IV.3.4 Influencia del potencial de entrada	64
IV.3.5 Influencia del potencial de salida	66
IV.3.6 Influencia del espesor de la lámina	66
IV.3.7 Influencia de la temperatura	68
IV.3.7 Descarga en medio ácido	68
IV.4 Referencias	69
 Capítulo V: Paladio puro	 71
V.1 Detalle experimental	71
V.2 Sobre el balance entre la corriente de carga y detección	71
V.3 Modelización de la función de transferencia en láminas de paladio	74
V.3.1 El modelo de flujo	74
V.3.1.1 Alcances y limitaciones del modelo a flujo	77
V.3.2 Interpretación de los espectros bajo el modelo de mezcla	82
V.3.3 El factor de escala complejo	89
V.4 Referencias	91
 Capítulo VI: Hierro/paladio	 93
VI.1 El depósito electroquímico de paladio	93
VI.2 Efecto del depósito de paladio sobre la función de transferencia	93
VI.2.1 Discusión de la difusión tridimensional con condición de contorno a la salida inhomogénea	96
VI.2.1.1 Análisis de algunas corridas propuestas	99
VI.3 Detalle de lo medido	104
VI.4 Interpretación de los espectros experimentales mediante el modelo de mezcla	109
VI.4.1 Ajustes para distintos espesores	110
VI.4.2 Ajustes para distintas temperaturas	113

VI.5 Proporción de mezcla para carga en medio básico y ácido	118
VI.6 Alcances y limitaciones	119
VI.7 Referencias	120
Capítulo VII: Hierro/óxido	121
VII.1 La película pasiva	121
VII.2 Funciones de transferencias en láminas de hierro pasivas	122
VII.3 Detalle de lo medido	126
VII.4 Interpretación de los espectros - La distorsión de baja frecuencia	128
VII.5 Experiencias realizadas sobre un monocristal	133
VII.6 El modelo de trampas en la película pasiva	137
VII.7 Análisis y discusión de resultados	143
VII.8 Referencias	147
Conclusiones generales	149
Paladio	149
Hierro/Paladio	149
Hierro/Óxido	151
Perspectivas	153
Apéndice: Programas	155
1. Programa empleado para el cálculo de los transitorios de permeación	155
2. Ajuste por cuadrados mínimos no lineales (CNLS) de las funciones de transferencias experimentales con los modelos teóricos desarrollados	157
2.1 Definición de la función objetivo	158
2.2 Minimización de la función objetivo	159
2.3 Método del Hessiano	160
2.4 Método de Levenberg - Marquardt	162
2.5 Detalle del programa de cálculo	162
3. Cálculo de funciones de transferencias con condiciones de contorno variables a la salida	168
4. Referencias	172

Introducción

La permeabilidad de hidrógeno en metales es motivo de permanente estudio e investigación por los daños que éste 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 relacionadas 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. Su desintegración produce $^3He + \beta^-$, el cual al precipitar, produce microcavidades que alteran las propiedades mecánicas de los aceros.

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 ley 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, es que para algunos sistemas no se puede obtener una solución analítica de la respuesta (sistemas multilaminados, que incluyan densidades de trampas, etc.).

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 aplicando la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica, empleada sobre tres sistemas: láminas de paladio, de hierro paladiado, y de hierro óxido.

Este trabajo de tesis es la continuación de la tesis de maestría realizada en la Universidad Nacional de General San Martín, Instituto de Tecnología⁽³⁾. En ella se tratan ciertos problemas que fueron expuestos pero no resueltos en la tesis de Maestría. Por otro lado, a diferencia con la tesis de maestría, se llega a una unificación de los modelos, lo que permite hacer una separación clara entre los procesos superficiales y los de volumen.

La exposición de este trabajo de tesis está dividida en una introducción, siete capítulos, conclusiones y un apéndice:

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, para el cálculo de la función de transferencia.

Capítulo III: Desarrollo de la función de transferencia electroquímica de permeación en función de los mecanismos de descarga y detección de hidrógeno.

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 láminas de paladio.

Capítulo VI: Análisis y discusión de los resultados experimentales obtenidos sobre láminas de hierro paladiado.

Capítulo VII: Análisis y discusión de los resultados experimentales obtenidos sobre láminas de hierro óxido.

Conclusiones

Apéndice: Detalle del método de ajuste por cuadrados mínimos no lineales de las funciones de transferencia. Programas empleados para el cálculo de los transitorios de permeación y para el cálculo de las funciones de transferencia para condiciones de contorno no uniformes.

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.

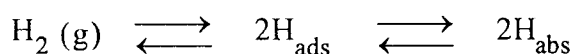
I.1.1 Carga de hidrógeno.

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 como para considerar que la actividad es igual a la concentración, 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 altas temperaturas.

La *carga electroquímica* consiste en someter a la superficie de entrada del material a la descarga catódica. 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. Por otra parte, al ser este proceso irreversible y estar fuera del equilibrio, no permite conocer el coeficiente de 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 presiones equivalentes son de ese orden. De aquí el interés fundamental del estudio de esta técnica.

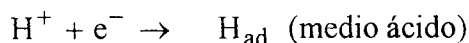
El hidrógeno se descarga sobre la lámina metálica que actúa como cátodo. El ánodo o contraelectrodo suele ser de platino y generalmente se controla el potencial del cátodo mediante un electrodo de referencia y un potenciostato. La carga electroquímica de hidrógeno se realiza habitualmente de dos maneras: galvanostática (corriente catódica constante) o potenciostática (potencial catódico constante).

Independientemente del metal la reducción de protones o del agua se realiza por la reacción de Volmer (I) y la reacción de Heyrovsky (II) también llamada recombinación electroquímica. La corriente total medida es igual a la suma de estas dos corrientes :

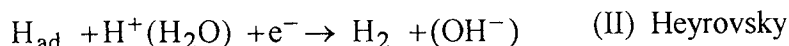
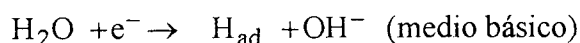
$$j_{\text{Total}} = j_{\text{H}} + j_{\text{V}}$$

La reacción de Tafel (III) también llamada recombinación química, junto con la reacción de Heyrovsky (II) son las responsables de la formación de hidrógeno gaseoso.

Finalmente se puede hablar de las reacciones de absorción y desorción (IV) y la posterior difusión por el metal.



(I) Volmer



Este esquema general incluye todas las posibles reacciones. Sin embargo en algunos metales algunas de estas reacciones están inhibidas. Por ejemplo, en Pt, Pd, Ir, Rh, Hg, Tl, Ni, Cd, Sn, Mn, Ga y Pb no se observa la recombinación electroquímica (II), en Au, Bi, Ag, Mo, Nb, Ta y Al por el contrario no existe la recombinación química (III) ⁽⁴⁾. En el caso de querer estudiar la permeación de hidrógeno, la absorción de hidrógeno así como la difusión de éste por el metal, deben ser importantes como lo son en el caso del Fe, Ni y Pd, contrariamente a lo que sucede en Au, Al y Cd.

En el caso del hierro y sus aleaciones 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. Por el contrario en el paladio casi el 90% del

hidrógeno generado atraviesa el metal y es detectado, siendo muy pequeña la fracción que escapa como hidrógeno gaseoso.

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 en función del tiempo (disolución de inclusiones, interacción del hidrógeno con óxidos superficiales, corrosión) que alteran las constantes cinéticas de las reacciones y que llevan a cuestionar la validez de las condiciones de contorno empleadas en la resolución de las ecuaciones planteadas.

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 y de una calibración previa del sistema de medición con un flujo conocido.

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:

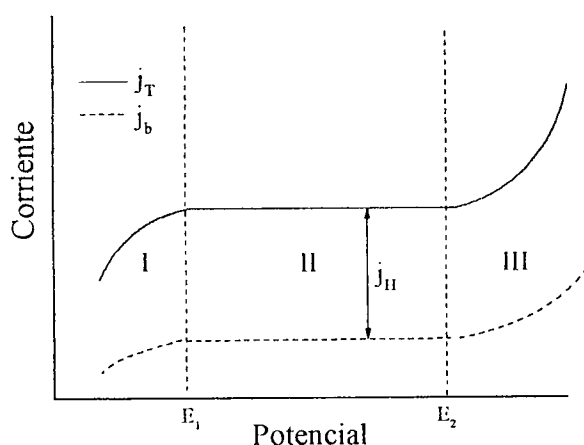


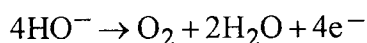
Fig. I-1: Corriente estacionaria en función del potencial anódico sobre la superficie de detección

En la curva de trazo completo (corriente medida j_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 no nulo. 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 :

$$j_T = j_H + j_b = FJ_H + j_b$$

donde j_H y J_H son la corriente y el flujo de oxidación del hidrógeno, y j_b es la corriente debida a disolución anódica del metal del orden del μA (curva de trazos). Para que j_b sea pequeña (despreciable frente a j_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 j_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 j_H no puede ser calculada por no ser constante y pequeña j_b .

Para hierro o aceros al carbono se recomienda manejarse a potenciales $-0,600V_{ESS} < E < -0,200V_{ESS}$, donde el subíndice ESS indica el potencial medido con respecto al electrodo de sulfato mercurioso saturado en sulfato de potasio.

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 $H_{s,s_e}(\omega) = \Delta S_s(\omega) / \Delta S_e(\omega)$, 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 (j_0) y la salida es la corriente de detección del hidrógeno que atravesó la lámina metálica (j_L). La función de transferencia resultante $H_{j_L,j_0}(\omega) = \Delta j_L(\omega) / \Delta j_0(\omega)$ está relacionada con el mecanismo de transporte de hidrógeno en el sistema.

1.2 Reseña bibliográfica

1.2.1 Difusión de hidrógeno en hierro

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

1.2.1.1 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),(5)-(27)}, aunque también se encuentran trabajos con soluciones 1N ^{(6),(9),(21),(25)} y 10N ⁽¹⁰⁾. Algunos autores utilizan soluciones tampones conteniendo NaCl 5% (solución NACE) ^{(2),(28)}, o soluciones menos agresivas como Na_2SO_4 acidificadas con H_2SO_4 ^{(8),(13),(29)}. 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 ^{(13),(26),(28)-(30)} y el As_2O_3 ^{(1),(7),(9),(19),(22),(29)}. 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⁽²¹⁾.

1.2.1.2 Carga de hidrógeno en medio básico

El medio básico más utilizado es 0,1M NaOH^{(7),(22),(31)-(33)}. En general la descarga de hidrógeno se realiza a corriente constante ^{(1),(8),(14),(18),(20),(22),(32)-(45)} (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 1M NaOH^{(6),(44)} y 0,2M ^{(1),(20),(45)}. En medio ácido la utilización de promotores es bastante frecuente : As^{3+} en concentraciones variables entre 20 a 2000 ppm^{(1),(7),(32)}, y CN^- a muy altas concentraciones (0,1M)^{(5),(37)} o EDTA⁽³⁹⁾.

1.2.1.3 Precarga de hidrógeno

En ciertos trabajos las láminas son sometidas a una precarga de hidrógeno con corrientes bajas^{(22),(27),(37),(46)} o elevadas^{(39),(43)}. 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 (transitorios 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.

1.2.1.4 Detección de hidrógeno

Cualquiera sea la solución de carga, el 0,1M NaOH es utilizado como electrolito para la detección y más raramente el 0,2N NaOH^{(20),(45)}. El potencial impuesto para la detección está comprendido entre -0,850 y -0,200 V_{ESS} y la corriente de base (corriente de oxidación j_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 H₂SO₄ en Ni⁽³⁶⁾; 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 0,1M, lo que muestra una influencia del espesor de la película pasiva.
- 0,5M H₂SO₄ para el estudio, por la técnica de saltos de potencial del lado de detección, de las películas pasivas formadas sobre hierro puro⁽⁴⁷⁾.

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⁾.

1.2.1.5 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),(9)}.

Superficie de salida: Gran cantidad de autores utilizan un depósito fino de paladio (paladiado) sobre la superficie^{(1)-(7),(9),(14),(19),(22),(28),(31)-(33),(37),(39),(41),(43),(48)-(54)}. 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*⁽⁵⁵⁾ 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.

1.2.1.6 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),(6),(7),(11),(14),(31),(37),(38),(56)}. Las condiciones precisas de electrólisis son raramente indicadas y se realizan bajo control galvanostático; algunos trabajos informan corrientes que varían entre 5 y 10 mA cm^{-2} ^{(11),(14),(36)}, aplicadas durante tiempos del orden de 10 a 24 horas.

1.2.1.7 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^{(33),(37),(39),(45)} con respecto al medio ácido^{(2),(9),(18),(45),(54),(57)}, 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 H_2SO_4 y 0,1M NaOH, y de detección 0,1M 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.

1.2.2 Difusión de hidrógeno en paladio

El paladio fue el primer metal estudiado por medio de la técnica de permeación electroquímica⁽¹⁾. Fue elegido por presentar varias ventajas : alta solubilidad, un coeficiente de difusión suficientemente alto como para realizar transitorios en un intervalo de tiempo razonable y la posibilidad de obtener superficies de entrada o salida libres de capas pasivas. Por esta razón es un material óptimo para realizar ensayos de permeación, dado que las señales a medir son grandes con respecto al ruido electroquímico.

Una revisión de la difusión de hidrógeno en paladio en un amplio ámbito de temperaturas ha mostrado una gran consistencia independientemente de la técnica de medida⁽⁶⁷⁾⁻⁽⁶⁹⁾. Sin embargo, los valores de coeficiente de difusión obtenidos a 25°C por medio de la técnica de permeación electroquímica muestra una dispersión apreciable⁽¹⁾,^{(70),(74)} (entre $D = 1,3 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ y $D = 6,3 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$).

Estas diferencias han sido atribuidas al atrapado interno de hidrógeno por impurezas y defectos, y/o a reacciones superficiales que limitan la entrada de hidrógeno.

En el caso de experiencias realizadas bajo control potencioestático, donde se supone que al aplicar un escalón en potencial se aplica un escalón en concentración, Fullenwider⁽⁷⁵⁾ ha demostrado que en este caso lo que realmente existe es un escalón en el flujo de entrada, indicando que existe una limitación al nivel de la superficie de entrada, que impide la formación de un escalón en concentración. Como consecuencia de esto, el análisis de los resultados a partir de la suposición de un escalón de concentración desestima el valor del coeficiente de difusión obtenido.

A partir de las conclusiones obtenidas por Fullenwider, Early⁽⁷⁶⁾ realizó experiencias con control galvanostático. En este caso se asume que una corriente de carga constante establece un flujo de entrada al metal también constante. Los resultados obtenidos y la aplicación sobre éstos del modelo de flujo constante como condición de contorno dan valores del coeficiente de difusión en excelente concordancia con los obtenidos por el efecto Gorsky⁽⁷⁷⁾.

Sin embargo, la observación experimental de que la corriente catódica es siempre ligeramente superior a la de detección en estado estacionario sugiere que : (i) una pérdida

Ref.	D (m ² /s)	Método	Material	Estado superficie de entrada	Estado superficie de salida
(58)	7,3 10 ⁻⁹ (25°C)	Anál. general de datos de per. gas. y elect.	hierro puro	-----	con y sin depósito de Pd
(50)	6 10 ⁻⁹ (25°C)	per. gas.	Ferrovac E	depósito de Pd	depósito de Pd
(59)	6,2 10 ⁻⁹ (25°C)	per. gas.	Ferrovac E	pulido	pulido
(60)	9,1 10 ⁻⁹ (25°C)	per. gas.	Ferrovac E	depósito de Pd	depósito de Pd
(61)	7 10 ⁻⁹ (23°C)	per. gas.	hierro puro	depósito de Pd	depósito de Pd
(62)	9,63 10 ⁻⁹ (25°C)	per. gas.	hierro puro	depósito de Pd	depósito de Pd
(63)	8,48 10 ⁻⁹ (25°C)	bomb. iónico	J.Mathey Co (99,95%)	pulido o depósito 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
(9)	7-7,8 10 ⁻⁹ (24°C)	per. elec. H ₂ SO ₄ 0,1N (As ₂ O ₃)	Armco	*	depósito de Pd
(18)	8,9 10 ⁻⁹ (30°C)	per. elec. H ₂ SO ₄ 0,1N	Armco	*	depósito de Ni
(54)	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
(57)	7,3 10 ⁻⁹ (25°C)	per. elec. H ₂ SO ₄ 0,5N en etanol (As ₂ O ₃)	hierro electrolit.	*	depósito de Pd
(64)	8,3 10 ⁻⁹ (25°C)	per. elec. H ₂ SO ₄ en etanol	hierro electrolit.	*	depósito de Pd
(45)	5-8 10 ⁻⁹ (22°C)	per. elec. H ₂ SO ₄ 0,1N y NaOH 0,2N	Armco	*	*
(65)	2.14-3.5 10 ⁻⁹ 5,5-8,3 10 ⁻⁹ (22°C)	per. elec. NaOH 0,2N y H ₂ SO ₄ 0,1N	Armco	papel #400	depósito de Pd
(39)	1 ^{er} Poi :3,3 10 ⁻⁹ Sal. de Pot.:8,3 10 ⁻⁹ Pd entrada :5 10 ⁻⁹ (25°C)	per. elec. NaOH 0,1M	J.Mathey Co (99,998%)	1µm diamante o depósito de Pd	depósito de Pd
(43)	Sal de Pot : 8.2 10 ⁻⁹ (25°C)	per. elec. NaOH 0,1M	Armco	pulido químico	depósito de Pd
(22)	2,5-3 10 ⁻⁹ (25°C)	per. elec. NaOH 0,1M	Armco	pulido químico	depósito de Pd
(33)	2,4 10 ⁻⁹ (25°C)	per. elec. NaOH 0,1M (As ₂ O ₃)	hierro puro monocristal	1µm diamante	depósito de Pd
(52)	8,9 10 ⁻⁹ (25°C)	Imp. Farad. Sol. desconocidas	hierro puro	pulido	depósito de Pd
(66)	6,05 10 ⁻⁹ (25°C)	per. elec. NaOH 0,1M	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.

lateral de hidrógeno, en la dirección perpendicular al espesor estudiado o (ii) hay reacciones en paralelo (la reducción del oxígeno y/o recombinación de hidrógeno) o una combinación de estos efectos como responsables de esta pequeña diferencia⁽⁷⁶⁾.

La formación de moléculas de hidrógeno debe realizarse a través de las reacciones de Heyrovsky y/o Tafel, que a su vez dependen del recubrimiento superficial de hidrógeno adsorbido θ .

Esto pone en duda las conclusiones obtenidas por Early⁽⁷⁶⁾, que el flujo de entrada es siempre proporcional a la corriente catódica, aún durante un transitorio. Dado que el paso limitante de la velocidad es la difusión en el metal, el hidrógeno adsorbido debe estar en equilibrio con el hidrógeno absorbido en las primeras capas metálicas con lo que durante un transitorio a flujo de entrada constante el valor de θ debe variar de cero a un valor máximo. Esta variación en θ no parece ser pequeña en el caso del paladio⁽⁷⁵⁾⁽⁷⁸⁾ (0,2 a 0,8) como lo es en el caso del hierro (0,1). Esta variación de θ debe producir una variación del flujo de H_2 durante el transitorio a expensas del flujo de entrada en el metal. Algunos autores⁽⁴⁾⁽⁷⁹⁾ suponen que en el paladio se tiene una descarga rápida con una recombinación lenta (Tafel), dado que se puede demostrar que si la adsorción ocurre bajo condiciones Langmuirianas, la corriente de detección varía linealmente con la corriente de carga, en estado estacionario, con lo cual se supone que la reacción de Heyrovsky está inhibida.

Por otro lado, así como en el caso del hierro, se observa que el valor del coeficiente de difusión calculado de transitorios sucesivos es más alto que el obtenido en el primer transitorio. Esto está de acuerdo con lo planteado anteriormente dado que en los transitorios sucesivos la variación de θ es casi despreciable con respecto a la variación que se produce en el primer transitorio.

Una de las ventajas de la técnica EIS para el estudio de la permeación de hidrógeno en metales es que permite diferenciar si el hidrógeno gaseoso es producido por el mecanismo de Tafel y/o Heyrovsky como se verá en el capítulo V.

1.2.3 Las funciones de transferencia aplicadas a la permeación de hidrógeno en metales

Los conceptos básicos sobre la implementación de esta técnica fueron inicialmente expuestos por Züchner y colaboradores⁽⁷⁰⁾ en medidas realizadas sobre aleaciones de

Pd/Ag 70/30. Sobre hierro, los primeros estudios fueron llevados a cabo por Nagano *et al*^{(52),(53)} y Oriani *et al*⁽⁸⁰⁾. 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 hidrógeno absorbido en esta cara (Cap. III).

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*⁽⁸¹⁾, 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*⁽⁸²⁾⁻⁽⁸⁶⁾. Estos autores utilizan esta técnica modulando la presión en experiencias en fase gaseosa sobre láminas de Ni y de acero 304.

Se han realizado trabajos muy importantes sobre la descarga de hidrógeno en Pd⁽⁸⁷⁾,^{(88),(89)} 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 estos trabajos no ha sido explotada la relación entre la función de transferencia entre los flujos de entrada y salida y la impedancia electroquímica a la entrada.

1.3 Referencias

- (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).- E.A. Crespo. *Estudio de la permeación de hidrógeno en hierro puro por*

espectroscopia de impedancia electroquímica. Univ. Nac. Gen. S. Martín. Inst. de Tecn. Rep. Arg. (1996).

(4).- J. McBreen and M.A. Genshaw, in *Fundamental Aspects of Stress Corrosion Cracking*, Ed. by R.W. Staehle, A.J. Forty and D. van Rooyen, NACE, Houston, Texas, 1969, p. 51.

(5).- J. O'M. Bockris, J.Mc Breen, L. Nanis. J. Electrochem. Soc. 112, 1025 (1965).

(6).- J. Chêne, These Doct. Sci. Univ. Paris VI (1976).

(7).- E.G. Daft, K. Bohnenkamp, H.J.Engell. Corrosion Sci.. 19, 591 (1979).

(8).- P.E. Hudson, E.S. Snavely, J.S. Payne, L.D. Fiel, N. Hackerman. Corrosion (N.A.C.E.) 24, 189 (1968).

(9).- J.L. Dillard. Mém. Sci. Rev. Mét. 67, 767 (1970).

(10).- S. Besnard, J. Talbot. Rev. Mét. 61, 163 (1959).

(11).- T.P. Radhakrishnan, L.L. Shreir. Electrochem. Acta 11, 1007 (1966).

(12).- 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)).

(13).- B. Le Boucher, V^o Colloque de Métallurgie. Page 55.

(14).- R.F. Blundy, L.L. Shreir. Corrosion Sci. 17, 509 (1977).

(15).- H. Margot-Marette, B. Marandet, J.C. Charbonnier, J. Talbot. Rev. Mét. 169 (1976).

(16).- Y. Sakamoto, T. Matsumoto, Sonderdruck aus Zeitschrift für Metallkunde. 68H4, 285 (1977).

(17).- Y. Sakamoto, Uichi Hanada. Trans. JIM. 18, 466 (1977).

(18).- M. Hashimoto, R.M. Latanision. Met. Trans. 19A, 2789 (1988).

- (19).- J.L. Dillard, S. Talbot-Besnard. Pageb 159. Congrès “Hydrogène dans les métaux” Paris. page 159 (1972).
- (20).- T.K.G. Namboodhiri. Trans. of the Indian Inst. of Metal. 31, 435 (1978).
- (21).- P.H. Pumphrey. Corrosion (N.A.C.E.) 36, 537 (1980).
- (22).- A.J. Kumnick H.H. Johnson. Met. Trans. 5A, 1199 (1974).
- (23).- Y. Hayashi, H. Hagi, A. Tahara. Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge. 164, 815 (1989).
- (24).- D.L. Johnson G. Krauss, J.K. Wu, K.P. Tang. Met. Trans. 18A, 717 (1987).
- (25).- D. Nejem-Chami, M. Jérôme, S. Talbot-Besnard, J. Galland. Mém. Sci. Rev. Mét. page 160 (Mars 1988).
- (26).- H.J. Flitt, J. O’M Bokcris. Int. J. Hydrogen Energy. 7, 411 (1982).
- (27).- S. Wach. Br. Corrosion Journal. 6, 114 (1971).
- (28).- B.J. Berkowitz, H.H. Horowitz. Journal of Electrochem. Soc. 129, 468 (1982).
- (29).- M. Smialowski. Congrès “hydrogène dans les mêteaux” Paris. Page 300 (1972).
- (30).- A. Kawashima, K. Hashimoto, S. Shimodaira. Corrosion (N.A.C.E.) 32, 321 (1976).
- (31).- J. O’M. Bockris, P.K. Subramanyan. J. Electrochem. Soc. 118, 1114 (1971).
- (32).- S.S. Chatterjee, B.G. Ateya, H.W. Pickering. Met. Trans. (A.I.M.E.) 9A, 389 (1978).
- (33).- Jong-Lam Lee, J.T. Waber, Yong-ki Park. Scripta Met. 20, 823 (1986).
- (34).- M.R. Pigott, A.C. Siarkowski. Journal of Iron and Steel Inst. (JISI) 210, 901 (Dec. 1972).

- (35).- P. Manolatos, C. Duret, J. Le Coze. *Mém. Sci. Rev. Mét.* 429 (Sept. 1987).
- (36).- Su-Il Pyun, R.A. Oriani. *Corrosion Sci.* 29, 485 (1989).
- (37).- J.R. Collet Lacoste. *Mém. Sci. Rev. Mét.* 169 (mars 1986).
- (38).- E. Wu J. *Electrochem. Soc.* 134, 2126 (1987).
- (39).- T. Zakroczymski, Z. Szklarska-Smialowska. *J. Electrochem. Soc.* 132, 2548 (1985).
- (40).- W. Beck, J. O'M. Bockris, M.A. Genshaw, P.K. Subramanyan. *Met. Trans.* 2, 883 (1971).
- (41).- G.M. Pressouyre, I.M. Berntein. *Met. Trans.* 9A, 1571 (1978).
- (42).- P. Tison, M. Jérôme, J.P. Fidelle. 3^{ème} Congrès International Hydrogène et Matériaux. Paris (1982).
- (43).- T. Zakroczymski. *Scripta Met.* 19, 521 (1985).
- (44).- F. Fondeur, T.A. Mozhl, B.E. Wilde. *Corrosion Sci.* 28, 461 (1988).
- (45).- L. Nanis T.K.G. Namboodhiri J. *Electrochem. Soc.* 119, 691 (1972).
- (46).-F.H. Heubaum, B.J. Berkowitz. *Scripta Met.* 16, 659 (1982).
- (47).- A.M. Sukhotin, E.V. Sapelova, M.D. Reingeverts. *Corrosion Sci.* 25, 93 (1985).
- (48).- R.F. Miller, J.B. Hudson, G.S. Ansell. *Met. Trans.* 6A, 117 (1975).
- (49).- K. Yang, M.Z. Cao, X.J. Wan, C.X. Shi. *Scripta Met.* 22, 1373 (1988).
- (50).- A.J. Kumnick H.H. Johnson. *Acta Met.* 25, 891 (1977).
- (51).- 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).
- (52).- M. Nagano, Y. Hayashi, N. Othani, M.Isshiki, K. Igaki. *Scripta Met.* 16, 973 (1982).

- (53) - M. Nagano, Y. Hayashi, N. Othani, M.Isshiki, K. Igaki. Trans. of the Japan Inst. of Metals. 22, 423 (1981).
- (54).- M.Isshiki, K. Igaki. Proceeding JIMIS-2. Hydrogen in metaal. page 205 (1979), Suppl. to Trans. Jap. Inst. Metals 21 (1980).
- (55).- P. Manolatos, M. Jérôme , J. Galland. Int. Conf. on Hydrogen Transport and Cracking in Metals. Teddington, Middlesex, U.K. 13-14 April 1994.
- (56).- Y. Sakamoto, T. Mantani. Trans. JIM. 17, 743 (1976).
- (57).- H. Hagi, Y. Hayashi, N. Othani. Trans. Japan Inst. of Met.. 20, 349 (1979).
- (58).- K. Kiuchi, R.B. McLellan. Acta Met. 31, 961 (1983).
- (59).- W.L. Bryan, B.F. Dodge. A.I.Ch.E. Journal 9, 223 (1963).
- (60).- N.R. Quick, H.H. Johnson. Acte Met. 26, 903 (1978).
- (61).- W. Raczynski, S. Talbot-Besnard. Compte Rend. Acad. Sci. C269, 1253 (1969).
- (62).- E. Ricke, K. Bohnenkamp. Z. Metallkde. 75, 76 (1984).
- (63).- Y. Hayashi, A. Tahara, M. Ishibashi. “Hydrogen effects on material behavior”. page 11. The Mineral Metal & Materials Soc. (1990).
- (64).- H. Hagi, Y. Hayashi. Hydrogen and Materials. Beijing (China) page 58 (1988).
- (65).- T.K.G. Namboodhiri, L. Nanis. Acta Met. 21, 663 (1973).
- (66).- W. Beck, J. O’M. Bockris, J.Mc Breen, L. Nanis. Proceeding Roy. Soc. 290A, 220 (1966).
- (67).- H. Züchner, Z. Naturf. (A) 25, 1490 (1970).
- (68).- H. Birnbaum and C. Wert, Ber. Buns. Gesell. 76, 806 (1972).
- (69).- J. Völkl, G. Alefeld. “Diffusion in solids” (Ed. A.S. Nowick and J.J.Burton), pp. 231-302. Acad. Press, New York (1975).

- (70).- N. Boes, H. Züchner. J. Less-Common Metals 49, 223 (1976).
- (71).- M. Stackelberg and P Ludwig, Z. Naturf. (A)19, 93 (1964).
- (72).- A. Makrides and D. Jewett, Engelhard Tech. Bull. 7, 51 (1966).
- (73).- K. Sekine, Chem. Lett. Japan, 8, 841 (1975).
- (74).- H. Hagi, Materials Transactions, JIM, 31, 842 (1990).
- (75).- M. Fullenwinder, J. Electrochem. Soc. 122, 648 (1975).
- (76).- J.G. Early. Acta Met. 26, 1215 (1978).
- (77).- J. Völkl, G. Wollenweber, K.-H. Klatt and G. Alefeld, Z. Naturforsch. 26a, 922 (1971).
- (78).- V. Breger and E. Gileardi, Electrochim. Acta 16, 177 (1971).
- (79).- B.G. Pound. in *Modern Aspects of Electrochemistry. Hydrogen Ingress in Metals*. N° 25, Ed. J. O'M Bockris *et al.* Plenum Press, New York (1993), page. 63.
- (80).- Rak-Hyun Song, Su-Il Pyun, R.A. Oriani. Electroch. Acta. 36, 825 (1991).
- (81).- F. Huet, M. Jérôme, P. Manolatos, F. Wenger. First International Symposium on Electrochemical Noise Measurement for Corrosion Applications. (ASTM) (1994).
- (82).- H.M. Morrison, D.A. Blackburn, K.M. Chui. Journal of Nuclear Materials 69&70, 578 (1978).
- (83).- D.L. Cummings, R.L. Reuben, D.A. Blackburn. Met Trans. 15A, 639 (1984).
- (84).- D.L. Cummings, D.A. Blackburn. Met Trans. 16A, 1013 (1985).
- (85).- D.M. Grant, D.L. Cummings, D.A. Blackburn. Journal of Nuclear Materials 149, 180 (1987).
- (86).- A.K. Altunoglu, D.A. Blackburn, N. St. J. Braithwaite, D.M. Grant. J. Less-Common Metals 172-174, 718 (1991).
- (87).- Chan Lim, Su-Il Pyun. Electroch. Acta. 38, 2645 (1993).
- (88).- Chan Lim, Su-Il Pyun. Electroch. Acta. 39, 363 (1994).
- (89).- T.-Hyun Yang, Su-Il Pyun. Electroch. Acta. 41, 843 (1996).

Capítulo II

II. La Función de Transferencia

En este capítulo se definirán las funciones de transferencia asociadas a la permeación de hidrógeno en láminas metálicas, y se explicará su relación con la función de Green. Se mostrará la forma en que se representarán gráficamente las funciones de transferencia a lo largo de este trabajo. Como un caso particular se analizará el transitorio de permeación y la evolución que sufrirán los perfiles de concentración cuando sobre el estado estacionario se aplica una modulación.

II.1. La función de transferencia para la ecuación de difusión

El hidrógeno realizará dentro del metal un proceso difusivo, ingresará a la lámina metálica por una de sus caras para ser extraído por la otra. La ecuación de difusión unidimensional es:

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

Si se le aplica transformada de Fourier en t , se obtiene la siguiente ecuación diferencial:

$$\frac{i\omega}{D} c(x,\omega) = \frac{\partial^2 c(x,\omega)}{\partial x^2}$$

ec.II- 1

Donde $c(x,\omega)$ es la transformada de Fourier de la concentración en la variable t .

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

Se empleará la siguiente notación las funciones transformadas se distinguirán de las sin transformar por las variables de las que dependen, esto es, para una magnitud dada $f(x,t)$, la función $f(x,\omega)$ será su transformada en t , mientras que la función $f(\beta,t)$ lo será en x . La solución general de la ec.II- 1 es:

$$c(x,\omega) = A(\omega) e^{\alpha x} + B(\omega) e^{-\alpha x}, \quad \alpha = \sqrt{\frac{i\omega}{D}}$$

Donde $A(\omega)$ y $B(\omega)$ son funciones del parámetro ω y se determinan a partir de las

condiciones de contorno. Considerando la difusión en una lámina de espesor L , con condiciones de contorno en sus extremos $c(0,t)$ y $c(L,t)$ arbitrarias, se puede escribir:

$$c(x,\omega) = \frac{c(L,\omega)\sinh(\alpha x) + c(0,\omega)\sinh(\alpha(L-x))}{\sinh(\alpha L)}$$

Donde $c(L,\omega)$ y $c(0,\omega)$, son las transformadas de Fourier en t de las condiciones de contorno. Antitransformando la ecuación anterior se obtiene la función concentración que es solución a la ecuación de difusión con las condiciones de contorno dadas, vale decir:

$$c(x,t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{c(L,\omega)\sinh(\alpha x) + c(0,\omega)\sinh(\alpha(L-x))}{\sinh(\alpha L)} e^{i\omega t} d\omega$$

Como $c(L,\omega)$ y $c(0,\omega)$ son las transformadas de Fourier de las condiciones de contorno puede escribirse:

$$\begin{aligned} c(x,t) = & \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sinh(\alpha x)}{\sinh(\alpha L)} \left(\int_{-\infty}^{+\infty} c(L,t') e^{-i\omega t'} dt' \right) e^{i\omega t} d\omega + \\ & + \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sinh(\alpha(L-x))}{\sinh(\alpha L)} \left(\int_{-\infty}^{+\infty} c(0,t') e^{-i\omega t'} dt' \right) e^{i\omega t} d\omega \end{aligned}$$

Cambiando el orden de integración se tiene que:

$$\begin{aligned} c(x,t) = & \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} c(L,t') \left(\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sinh(\alpha x)}{\sinh(\alpha L)} e^{i\omega(t-t')} d\omega \right) dt' + \\ & + \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} c(0,t') \left(\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sinh(\alpha(L-x))}{\sinh(\alpha L)} e^{i\omega(t-t')} d\omega \right) dt' \end{aligned}$$

Llamando:

$$\begin{cases} K_1(x,t-t') = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sinh(\alpha x)}{\sinh(\alpha L)} e^{i\omega(t-t')} d\omega \\ K_2(x,t-t') = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sinh(\alpha(L-x))}{\sinh(\alpha L)} e^{i\omega(t-t')} d\omega \end{cases}$$

Puede escribirse la concentración como la siguiente convolución:

$$c(x,t) = \int_{-\infty}^{+\infty} \left(K_1(x,t-t')c(L,t') + K_2(x,t-t')c(0,t') \right) dt'$$

El flujo puede calcularse a partir de esta ecuación y la ley de Fick, siendo igual a:

$$J(x,t) = -D \int_{-\infty}^{+\infty} \left(\frac{\partial K_1(x,t-t')}{\partial x} c(L,t') + \frac{\partial K_2(x,t-t')}{\partial x} c(0,t') \right) dt'$$

Tras algunos pasos sencillos se puede escribir:

$$J(x,t) = - \int_{-\infty}^{+\infty} \left(h_1(x,t-t') c(L,t') - h_2(x,t-t') c(0,t') \right) dt'$$

donde

$$\begin{cases} h_1(x,t-t') = \frac{\alpha D}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\cosh(\alpha x)}{\sinh(\alpha L)} e^{i\omega(t-t')} d\omega \\ h_2(x,t-t') = \frac{\alpha D}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\cosh(\alpha(L-x))}{\sinh(\alpha L)} e^{i\omega(t-t')} d\omega \end{cases}$$

De las soluciones halladas se tiene que tanto la concentración como el flujo son suma de dos contribuciones, cada una asociada a una condición de contorno. Se observa además, que estas magnitudes resultan convoluciones temporales de las condiciones de contorno. Físicamente significa que el valor de estas magnitudes en un dado punto e instante dependen de la historia previa, o de la evolución del sistema hasta ese instante dado. Para respetar la causalidad del fenómeno físico deben multiplicarse los integrandos por una función escalón que elimine de la convolución los instantes $t' > t$. Además, si el estado inicial es tal que a $t=0$ la concentración es nula $c(x,0)=0$, y que en este instante se aplican las fuentes en los extremos, los límites inferiores de integración en t' serán cero, es decir que se tendrá para la concentración y flujo las siguientes relaciones:

$$c(x,t) = \int_0^t \left(K_1(x,t-t') c(L,t') + K_2(x,t-t') c(0,t') \right) dt'$$

$$J(x,t) = - \int_0^t \left(h_1(x,t-t') c(L,t') - h_2(x,t-t') c(0,t') \right) dt'$$

En este trabajo resulta de interés (como se verá luego), considerar como condición de contorno en $x=L$, la proporcionalidad entre flujo y la concentración:

$$J(L,t) = -D \frac{\partial c(L,t)}{\partial x} = kc(L,t)$$

siendo k el factor de proporcionalidad entre ambos, que se denominará constante de campo (en el Capítulo VII se justificará la elección de este nombre). Esta condición de contorno fue utilizada por primera vez por Oriani *et al*⁽¹⁾ en experiencias de permeación en hierro y níquel puro en presencia de la película pasiva. Con esta condición de contorno particular, la concentración transformada es igual a:

$$c(x,\omega) = c(0,\omega) \left(\frac{k \sinh(\alpha(L-x)) + D\alpha \cosh(\alpha(L-x))}{k \sinh(\alpha L) + D\alpha \cosh(\alpha L)} \right)$$

ec.II- 2

Siendo $c(0,\omega)$ la condición impuesta en $x=0$ transformada. Es importante notar en esta ecuación que si la constante de campo k tiende a infinito, entonces $c(L,\omega)$ se anula. En otras palabras, en los resultados que sigan, si se tiende k a infinito se hallarán las expresiones correspondientes a la condición de contorno $c(L,t) \approx 0$. Obsérvese que con la introducción del parámetro k ya no nos hace falta suponer la condición físicamente improbable de que la concentración $c(L,t)$ sea estrictamente igual a cero.

Siguiendo el mismo razonamiento anterior, pero para este caso particular se llega a que:

$$c(x,t) = \int_0^t K(x,t-t') c(0,t') dt'$$

$$J(x,t) = \int_0^t h_C(x,t-t') c(0,t') dt'$$

donde :

$$K(x,t-t') = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{k \sinh(\alpha(L-x)) + D\alpha \cosh(\alpha(L-x))}{k \sinh(\alpha L) + D\alpha \cosh(\alpha L)} e^{i\omega(t-t')} d\omega$$

$$h_C(x,t-t') = \frac{D\alpha}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{k \cosh(\alpha(L-x)) + D\alpha \sinh(\alpha(L-x))}{k \sinh(\alpha L) + D\alpha \cosh(\alpha L)} e^{i\omega(t-t')} d\omega$$

ec.II- 3

Nuevamente, tanto el flujo como la concentración resultan convoluciones temporales pero ahora sólo convolucionan con la condición impuesta en $x=0$.

Si la perturbación aplicada a la entrada fuese impulsiva, $c(0,t') = \delta(t'-t)$, entonces la respuesta será la función de Green. Por lo tanto $K(x,t)$ y $h(x,t)$ son las funciones de Green de la concentración y el flujo respectivamente. Conocidas éstas podrá calcularse la

respuesta $c(x,t)$ y $J(x,t)$, para cualquier condición de entrada por medio de las convoluciones anteriores. Experimentalmente sólo se puede evaluar la respuesta en flujo del sistema en $x=L$:

$$J(L,t) = \int_0^t h_C(L,t-t') c(0,t') dt'$$

ec.II- 4

siendo la función de Green igual a :

$$h_C(L,t-t') = \frac{D\alpha}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{k}{k \sinh(\alpha L) + D\alpha \cosh(\alpha L)} e^{i\omega(t-t')} d\omega$$

Aplicando la transformada de Fourier a la convolución se tiene que:

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

donde $H_C(\omega)$ resulta ser la transformada de Fourier de la función de Green, que se llamará *función de transferencia a concentración*, siendo igual a :

$$H_C(\omega) = \frac{D\alpha k}{k \sinh(\alpha L) + D\alpha \cosh(\alpha L)}$$

ec.II- 5

La correspondiente a condición de contorno nula en $x=L$, se obtiene a partir de la anterior tendiendo k a infinito ⁽²⁾⁻⁽⁴⁾:

$$H_C(\omega) = \frac{D\alpha}{\sinh(\alpha L)}$$

A partir de la ec.II- 2, puede calcularse el flujo transformado en $x=0$, de lo que puede hallarse la siguiente relación entre flujo y concentración transformados a la entrada

$$c(0,\omega) = \frac{k \sinh(\alpha L) + D\alpha \cosh(\alpha L) J(0,\omega)}{D\alpha (k \cosh(\alpha L) + D\alpha \sinh(\alpha L))}$$

ec.II- 6

Siguiendo el mismo procedimiento, se puede demostrar que:

$$J(L,t) = \int_0^t h_J(L,t-t') J(0,t') dt'$$

Donde ahora la función de Green es igual a:

$$h_J(L, t - t') = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{k}{k \cosh(\alpha L) + D\alpha \sinh(\alpha L)} e^{i\omega(t-t')} d\omega$$

Aplicando la transformada de Fourier a la convolución se tiene que:

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

donde $H_J(\omega)$ resulta ser la transformada de Fourier de la función de Green, que se llamará *función de transferencia a flujo*, siendo igual a :

$$H_J(\omega) = \frac{k}{k \cosh(\alpha L) + D\alpha \sinh(\alpha L)}$$

ec.II- 7

Nuevamente, si se tiende k a infinito se tendrá la correspondiente expresión para condición de contorno nula a la entrada ⁽²⁾⁽³⁾⁽⁴⁾:

$$H_J(\omega) = \frac{1}{\cosh(\alpha L)}$$

ec.II- 8

De la ec.II- 4 puede calcularse el flujo a la entrada como una convolución de la concentración a la entrada, aplicando la transformada de Fourier a éste se halla que:

$$J(0, \omega) = H_V(\omega) c(0, \omega)$$

Donde $H_V(\omega)$ es la transformada de Fourier de la función de Green $h_C(0, t)$, llamada *función de transferencia de vínculo*, que en virtud de la ec.II- 6 es igual a:

$$H_V(\omega) = \frac{D\alpha(k \cosh(\alpha L) + D\alpha \sinh(\alpha L))}{k \sinh(\alpha L) + D\alpha \cosh(\alpha L)}$$

y que para concentración nula a la salida (k tendiendo a infinito), es igual a:

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

Resumiendo, se han definido tres funciones de transferencia: una a concentración $H_C(\omega)$, que resultó ser la transformada de la función de Green $h_C(L, t)$; otra a flujo $H_J(\omega)$, que era la transformada de la función de Green $h_J(L, t)$, y finalmente la de vínculo $H_V(\omega)$ como la transformada de $h_C(0, t)$. El nombre de esta última no es casual, y está referido al hecho de que es igual al cociente de las dos anteriores, como se aprecia de las ec.II- 5 y ec.II- 7 :

$$H_V(\omega) = \frac{H_C(\omega)}{H_J(\omega)}$$

II.2. Representación gráfica de la función de transferencia.

Existen varias formas de representar las funciones de transferencia siendo todas estas formas equivalentes⁽⁵⁾. La elección de la forma de representación depende de la forma del diagrama. En algunos casos es más ventajoso una forma que otra permitiendo cualitativamente sacar conclusiones sin un análisis profundo. Las formas más usadas son los diagramas de Bode donde se representa en función del logaritmo de la frecuencia el logaritmo del módulo de la función de transferencia y el ángulo y la forma la cartesiana (diagrama de Nyquist), esto es la parte imaginaria vs la real. En el caso de las funciones de transferencia de la permeación de hidrógeno en metales se ha optado por los diagramas de Nyquist.

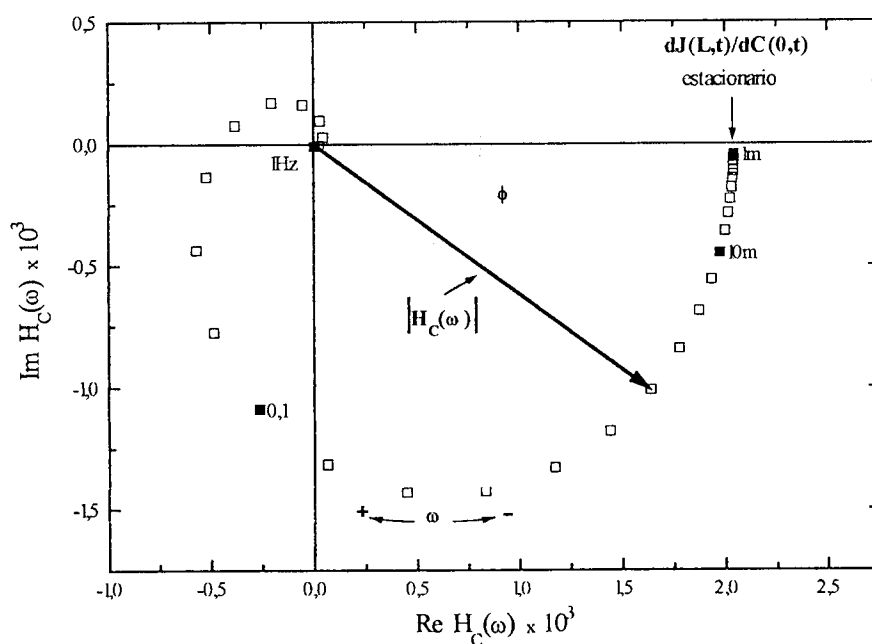


Fig II. 1: Diagrama de Nyquist teórico para una difusión simple en una lámina. $D=9 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ - $L=0,044 \text{ cm}$.

La Fig II. 1 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). 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 salida y entrada) está dado por la longitud del vector que une el centro de coordenadas ($Re=0$, $Im=0$) con el punto correspondiente a dicha frecuencia, y el ángulo de desfase ϕ (diferencia de fase entre las señales de salida y entrada) correspondiente es el ángulo formado por dicho vector con el eje real ($\tan\phi=Im/Re$). Para un modelo sencillo como el representado en la Fig II. 1 la magnitud de este ángulo depende sólo 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).

En la Fig II. 2 se muestran los diagramas de Nyquist de las funciones de transferencia a flujo $H_f(\omega)$, concentración $H_C(\omega)$, y de vínculo $H_v(\omega)$, correspondientes a una lámina de 500 μm de espesor, con un coeficiente de difusión de $9 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, y una constante de campo de $0,001 \text{ cm s}^{-1}$.

En Fig II. 3 se aprecian estas funciones de transferencia para los mismos parámetros (D y L) pero con una constante de campo infinita. Resulta evidente que la constante de campo finita genera un retraso en frecuencias respecto a los diagramas correspondientes a constante de campo infinita. Esto está asociado al hecho de que mientras más pequeña sea la constante de campo menor será el flujo dentro de la lámina. Por otro lado se aprecia que la constante de campo finita ocasiona una reducción en el módulo de $H_C(\omega)$ en el límite de bajas frecuencias, efecto no observable en la función de transferencia de flujo. Esta, como resulta ser el cociente de las transformadas de Fourier del flujo de salida y del

de entrada, en dicho límite, tiende a uno; debido al hecho de que todo el hidrógeno que entra, sale.

Las diferencias entre las funciones de transferencia de vínculo para una constante de campo finita e infinita sólo son apreciables en el límite de bajas frecuencias, como se aprecia de comparar ambos diagramas.

II.3. Las relaciones de Kramers - Krönig

Como se advirtió, la función de transferencia resulta ser una magnitud compleja, pero sus partes real e imaginaria están relacionadas entre sí, a través de las llamadas relaciones de Kramers - Krönig⁽⁶⁾⁽⁷⁾. Pueden demostrarse éstas extendiendo a $H(\omega)$, al plano complejo ($\omega = \alpha + i\beta$) y recurriendo a su analiticidad en el semiplano inferior, recurriendo además al teorema de Cauchy. En la tesis de maestría⁽⁸⁾ se desarrolló la demostración que conduce a que :

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

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

que éstas no se satisfagan en una medición experimental implicará un error en el sistema de medición o la no linealidad del sistema, o a la falta de estabilidad del sistema.⁽⁹⁾⁻⁽¹²⁾

La verificación de las relaciones de Kramers - Krönig se realiza a partir de programas que permiten resolver numéricamente estas integrales. En este laboratorio se ha desarrollado un algoritmo basado en FFT que permite verificar las relaciones. Se considera como aceptable una diferencia entre la parte calculada y la experimental menor del 5%⁽¹⁰⁾. Nuestras experiencias han sido tratadas con este algoritmo cuando se consideraba que la medida había sido buena, a modo de verificación.

II.4. Transitorio de permeación

En un experimento típico de permeación antes de iniciar la carga de hidrógeno, la lámina se encuentra con una concentración nula. En el instante inicial ($t=0$) se coloca en el extremo $x=0$ una fuente que impone un valor de concentración constante. De este modo dentro del metal evolucionarán los perfiles de concentración hasta llegar a un estado estacionario, caracterizado por un perfil lineal en concentración y un flujo constante.

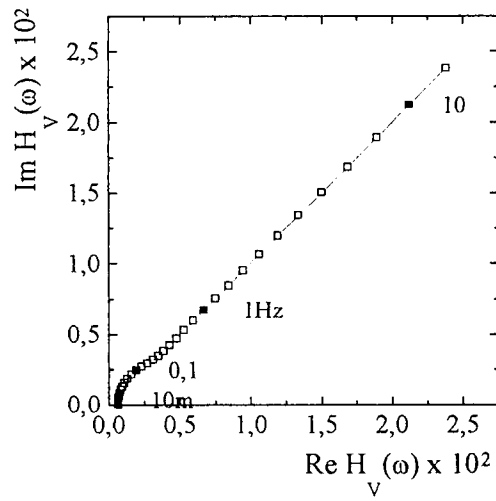
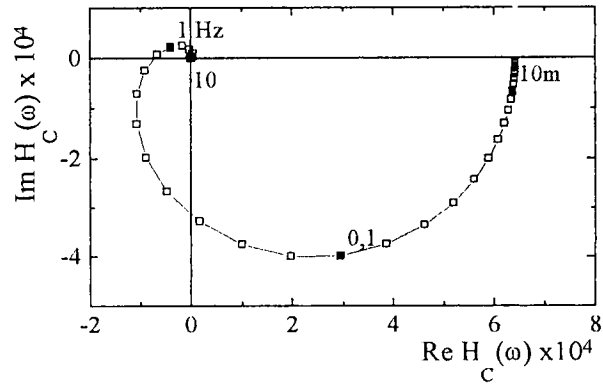
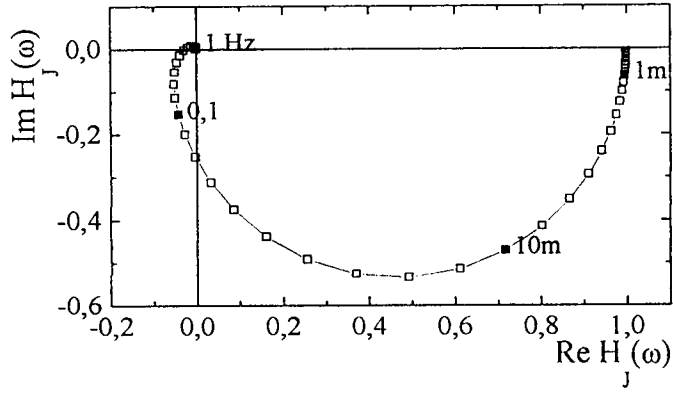


Fig II. 2: Funciones de transferencia de flujo $H_J(\omega)$, concentración $H_C(\omega)$, y vínculo $H_V(\omega)$; para una lámina de $500 \mu\text{m}$ de espesor, un coeficiente de difusión de $9 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, y una constante de campo de $0,001 \text{ cm s}^{-1}$.

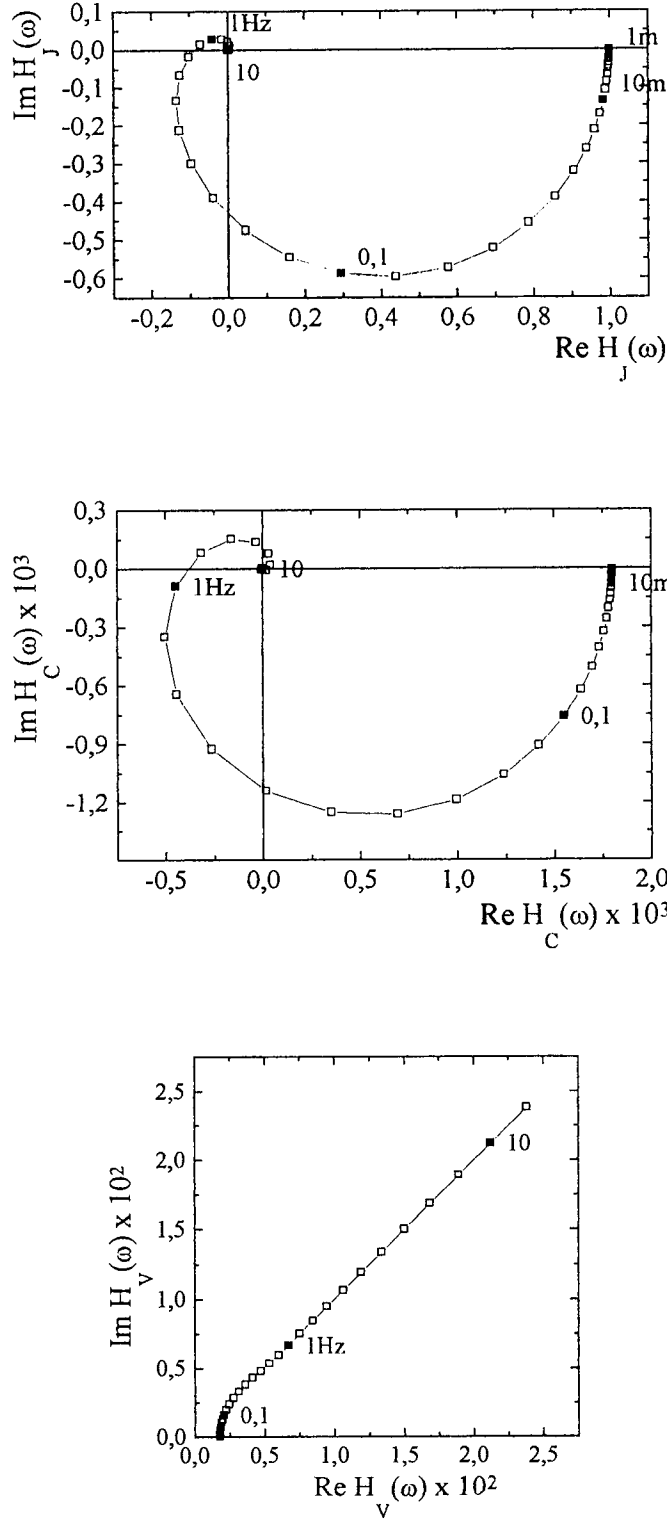


Fig II. 3: Funciones de transferencia de flujo $H_J(\omega)$, concentración $H_C(\omega)$, y vínculo $H_V(\omega)$; para una lámina de $500 \mu\text{m}$ de espesor, un coeficiente de difusión de $9 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, y una constante de campo infinita.

Como se vio, puede calcularse la concentración para cualquier instante por medio de la convolución con la condición de contorno en $x=0$ (siempre asumiendo que en el otro extremo $J(L,t)=kc(L,t)$). Como la condición impuesta a la entrada no depende del tiempo, se tiene que:

$$c(x,t)=c_0 \int_0^t K(x,t-t') dt'$$

donde:

$$K(x,t-t') = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{k \sinh(\alpha(L-x)) + D\alpha \cosh(\alpha(L-x))}{k \sinh(\alpha L) + D\alpha \cosh(\alpha L)} e^{i\omega(t-t')} d\omega$$

Teniéndose que:

$$c(x,t) = \frac{c_0}{2\pi} \int_0^t \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{k \sinh(\alpha(L-x)) + D\alpha \cosh(\alpha(L-x))}{k \sinh(\alpha L) + D\alpha \cosh(\alpha L)} e^{i\omega(t-t')} d\omega dt'$$

Integrando en t' :

$$c(x,t) = \frac{c_0}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{k \sinh(\alpha(L-x)) + D\alpha \cosh(\alpha(L-x))}{k \sinh(\alpha L) + D\alpha \cosh(\alpha L)} \left(\frac{e^{i\omega t} - 1}{i\omega} \right) d\omega$$

Resulta imposible integrar analíticamente la expresión anterior, por lo se la resolvió numéricamente. Fue programada en FORTRAN, debido a que este idioma permite la utilización de números complejos. En el Apéndice se muestra un esquema de este programa.

En esta simulación se han dado valores similares a los esperados experimentalmente. Se consideró una lámina de un espesor de 500 μm , un coeficiente de difusión de $9 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, que corresponde aproximadamente al valor del coeficiente de difusión de hidrógeno en hierro. Se tomó además, como constante de campo, $k=0,001 \text{ cm s}^{-1}$. En la Fig II. 4 se ven los perfiles de concentración para distintos tiempos. La línea punteada corresponde al estado estacionario que se alcanzará a tiempo infinito. Este puede calcularse analíticamente evaluando el integrando a frecuencia cero:

$$c(x,t \rightarrow \infty) = c_0 \frac{k(L-x) + D}{kL + D}$$

En la Fig. II. 5 se muestran los perfiles correspondientes a una constante de campo infinita, es decir para concentración nula en el extremo $x=L$. Los demás parámetros en juego (D y L) son los mismos a los de la Fig II. 4.

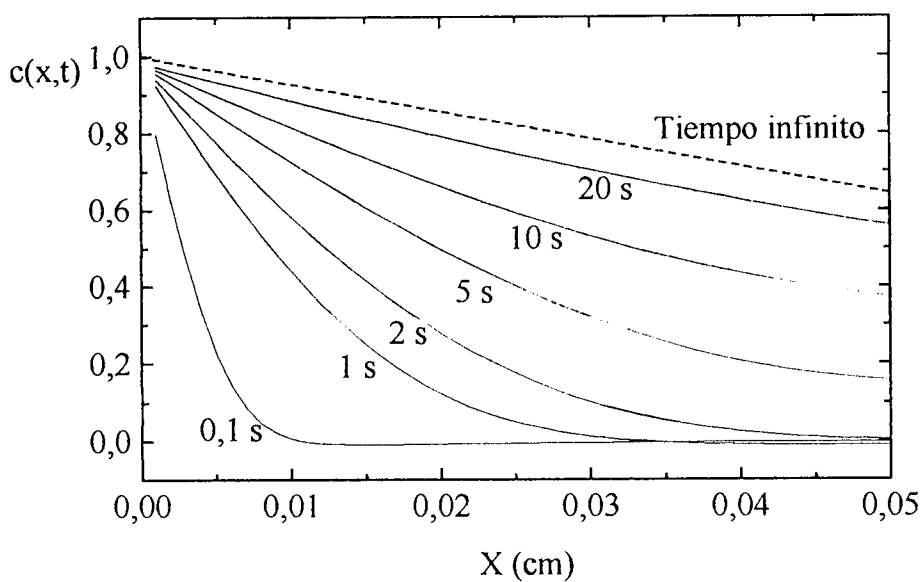


Fig II. 4: Evolución de los perfiles de concentración en una lámina metálica de espesor de $500\ \mu\text{m}$, con una constante de campo $k=0,001\ \text{cm s}^{-1}$, y un coeficiente de difusión $D=9\ 10^{-9}\ \text{m}^2\ \text{s}^{-1}$.

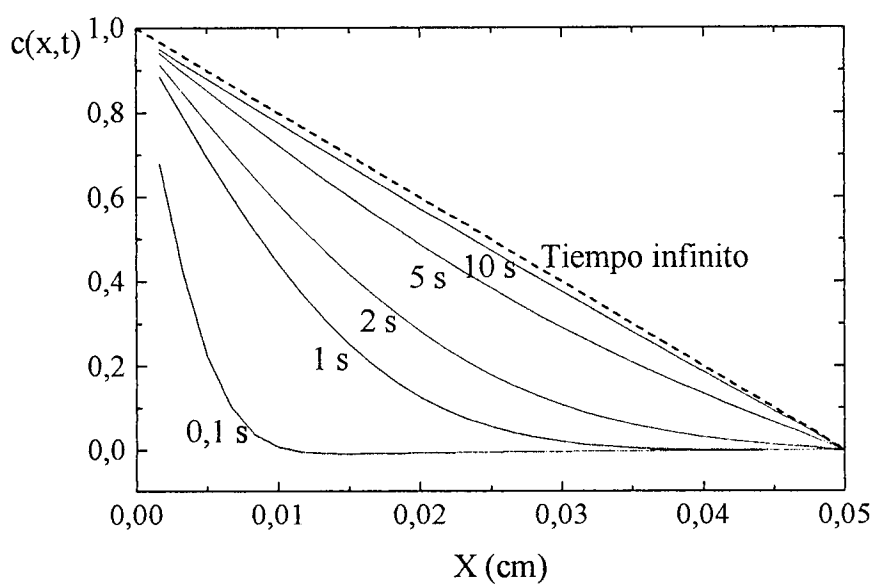


Fig II. 5: Evolución de los perfiles de concentración en una lámina metálica de espesor de $500\ \mu\text{m}$, con constante de campo infinita, y un coeficiente de difusión $D=9\ 10^{-9}\ \text{m}^2\ \text{s}^{-1}$.

El estado estacionario nuevamente se muestra en línea punteada, su expresión se obtendrá de la correspondiente a una constante de campo finita.

$$c(x,t \rightarrow \infty) = c_o \left(1 - \frac{x}{L}\right)$$

Es destacable el hecho de que la presencia de constantes de campo pequeñas imponen flujos mucho menores, elevando en forma importante el valor de concentración en $x=L$.

Se aprecia además, cómo la presencia de constantes de campo pequeñas retrasa el arribo al estado estacionario. Si bien estrictamente hablando éste sólo se logra a tiempos infinitos, resulta evidente que existe una rápida aproximación a este estado durante los primeros instantes de iniciada la carga, siendo más rápida esta aproximación conforme mayor sea la constante de campo.

Los transitorios mostrados han sido calculados en forma numérica, en particular el autor desconoce hasta el momento un método analítico para calcularlo si la constante de campo es finita. Sin embargo, sí puede calcularse analíticamente para constantes infinitas. Aplicando la transformada de Fourier en la variable x a la ecuación de difusión se llega a la siguiente ecuación diferencial

$$\frac{\partial c(\beta, t)}{\partial t} = D\beta^2 c(\beta, t)$$

ec.II- 9

Cuya solución general resulta:

$$c(\beta, t) = \varphi(\beta)e^{-D\beta^2 t}$$

Teniendo en cuenta que $\varphi(\beta)$ es la transformada de Fourier de la condición inicial, puede escribirse a $c(x,t)$ como:

$$c(x, t) = \int_{-\infty}^{+\infty} K(x - x', t) c(x', 0) dx'$$

con

$$K(x, t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i\beta x - D\beta^2 t} d\beta = \frac{e^{-x^2/4Dt}}{\sqrt{4D\pi t}}$$

con esto la concentración se vincula con la condición inicial mediante la siguiente integral:

$$c(x,t) = \frac{1}{\sqrt{4D\pi t}} \int_{-\infty}^{+\infty} c(x',0) e^{-(x-x')^2/4Dt} dx'$$

Primero se propondrán condiciones de contorno nulas en los extremos, $c(0,t) = c(L,t) = 0$. Luego se prolongará a la condición inicial $c(x,0)$ sobre todo el eje x como una función impar de periodo $2L$, de suerte que le sea aplicable la ecuación anterior. Como la condición inicial es periódica e impar, se la puede desarrollar en serie de senos. Con estas ideas y algo de cálculo se llega a :

$$c(x,t) = \sum_{n=1}^{\infty} A_n \sin(2\pi x/L) \exp[-D(n\pi/L)^2 t]$$

ec.II- 10

Para hallar la solución que interesa en este trabajo, es decir con una distribución inicial nula y con condiciones de contorno $c(0,t)=c_0$ y $c(L,t)=0$, se recurrirá a definir una nueva función $V(x,t)$ del siguiente modo:

$$V(x,t) = c(x,t) + a + px$$

donde $c(x,t)$ es la solución buscada, y los parámetros a y p son constantes que se determinarán de exigir que $V(0,t) = V(L,t) = 0$. De este modo se obtendrá:

$$V(x,t) = c(x,t) + c_0 \left(\frac{x}{L} - 1 \right)$$

Si $c(x,t)$ es solución, $V(x,t)$ también lo es, ya que sólo se agregó a la solución $c(x,t)$ un término lineal y cumplirá la ecuación de difusión. La condición inicial de $V(x,t)$ es $c_0(x/L-1)$, por la exigencia de que $c(x,0)=0$. Luego a $V(x,t)$ se le puede aplicar la solución hallada en la ec.II- 10, que tras algo de cálculo permitirá hallar la expresión de $c(x,t)$ despejándola de la ecuación anterior.

$$c(x,t) = c_0 \left(1 - \frac{x}{L} \right) - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2c_0}{n\pi} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right) \exp[-D(n\pi/L)^2 t]$$

Para tiempos grandes la serie tiende a cero.

II.5. Perturbación sobre el estado estacionario

El procedimiento experimental de medición de la función de transferencia, (como se detallará en el capítulo siguiente), implica medir la respuesta del sistema a una perturbación aplicada sobre el estado estacionario. Esto generará dentro de la lámina perfiles de concentración. La forma de éstos perfiles de concentración no es obvia, por

esta razón se discute a continuación como evolucionan estas perturbaciones a lo largo de la lámina.

A partir del estado estacionario, se introduce una perturbación sinusoidal sobre el flujo o la concentración estacionarios en $x=0$, esto producirá una respuesta sinusoidal en $x=L$. Las condiciones de contorno, si se considera por ejemplo una perturbación en concentración, son $c(0,t)=c_0+\Delta c e^{i\omega't}$, y $J(L,t)=kc(L,t)$, donde ω' es la frecuencia de excitación. La concentración transformada será la dada por la ec.II- 2, pero con $c(0,\omega)=c_0\delta(\omega)+\Delta c \delta(\omega-\omega')$, con lo que se puede hallar $c(x,t)$.

$$c(x,t)=c_0 \frac{k(L-x)+D}{kL+D} + \Delta c \left(\frac{k \sinh(\alpha(L-x)) + D\alpha \cosh(\alpha(L-x))}{k \sinh(\alpha L) + D\alpha \cosh(\alpha L)} \right) \exp(i\omega t)$$

Como la perturbación aplicada es real y sinusoidal se tomará sólo la parte imaginaria del segundo término.

$$c(x,t)=c_0 \frac{k(L-x)+D}{kL+D} + \Delta c \operatorname{Im} \left[\left(\frac{k \sinh(\alpha(L-x)) + D\alpha \cosh(\alpha(L-x))}{k \sinh(\alpha L) + D\alpha \cosh(\alpha L)} \right) \exp(i\omega t) \right]$$

En la Fig II. 6 pueden verse los perfiles de concentración a distintos tiempos, cuando sobre el estado estacionario se monta esta perturbación sinusoidal. Nuevamente, se ha tomado como espesor de la lámina 500 μm , y como coeficiente de difusión $9 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. El valor de concentración a la entrada, alrededor del cual varía la perturbación (línea discontinua) se fijó arbitrariamente a 1; mientras que el módulo de la perturbación aplicada sobre ésta es de 0,3 (en las unidades de concentración que se desee). A la constante de campo se le dio el mismo valor que en los casos anteriores $k=0,001 \text{ cm s}^{-1}$.

En la Fig II. 7 puede apreciarse la propagación de la perturbación cuando la constante de campo tiende a infinito.

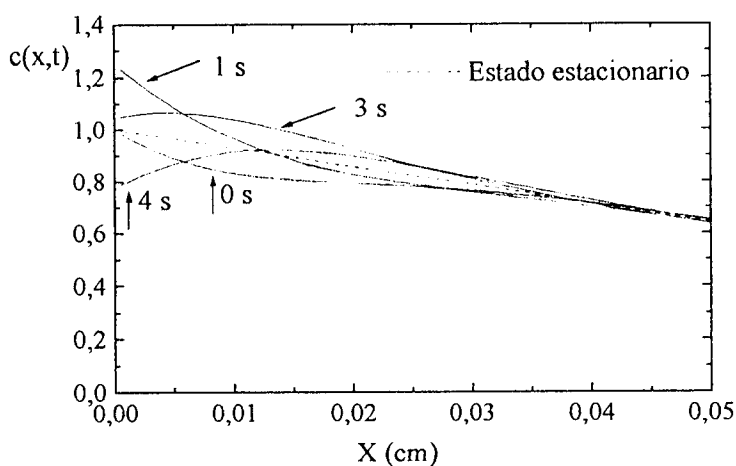


Fig II. 6: Evolución de una perturbación sinusoidal aplicada en $x=0$, para una lámina metálica de $500\ \mu\text{m}$, con un coeficiente de difusión de $9\ 10^{-9}\ \text{m}^2\ \text{s}^{-1}$, y una constante de campo $k=0,001\ \text{cm}\ \text{s}^{-1}$. $f=1\ \text{Hz}$.

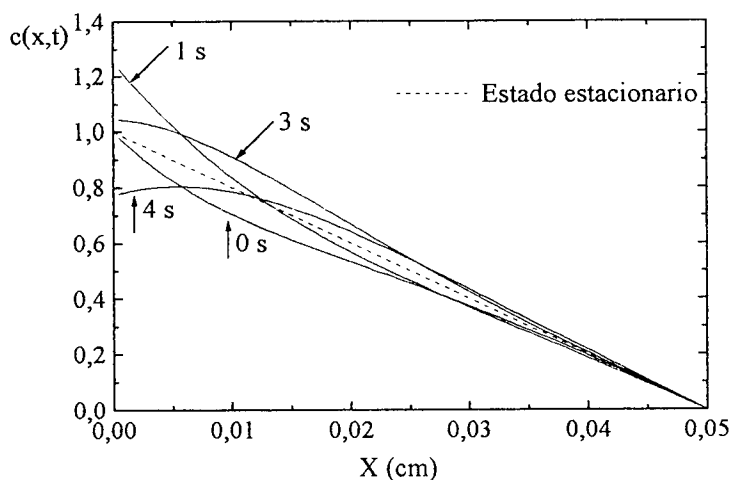


Fig II. 7: Evolución de una perturbación sinusoidal aplicada en $x=0$, para una lámina metálica de $500\ \mu\text{m}$, con un coeficiente de difusión de $9\ 10^{-9}\ \text{m}^2\ \text{s}^{-1}$, y una constante de campo infinita. $f=1\ \text{Hz}$.

II.6. Referencias

- (1).- Su-Il Pyun, R.A. Oriani. Corrosion Sci. 29, 485 (1989).
- (2).- N. Boes, H. Züchner. J. Less-Common Metals 49, 223 (1976).

- (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).- *Impedance Spectroscopy*. J. Ross Macdonald. John Wiley & Sons, Inc. (1987).
- (6).- R. de L. Kronig. J. Opt. Soc. Am.. 12, 547 (1926).
- (7).- H.A. Kramers. Physik. Z.. 30, 52 (1929).
- (8).- E.A. Crespo. *Estudio de la permeación de hidrógeno en hierro puro por espectroscopía de impedancia electroquímica*. Univ. Nac. Gen. S. Martín. Inst. de Tecn. Rep. Arg. (1996).
- (9).- D.D. Macdonald and M. Urquidi-Macdonald. J. Electrochem. Soc.. 132, 2316 (1985).
- (10).- M. Urquidi-Macdonald, S. Real and D.D. Macdonald. J. Electrochem. Soc.. 133, 2018 (1986).
- (11).- C. Gabrielli, M. Keddam and H. Takenouti. Proc. *Electrochemical Impedance: Analysis and Interpretation*, ASTM STP 1188. pp. 140-153. Philadelphia (1993).
- (12).- B.J. Dougherty and S.I. Smedley. Proc. *Electrochemical Impedance: Analysis and Interpretation*, ASTM STP 1188. pp. 154-170. Philadelphia (1993).

Capítulo III

III. Desarrollo de la función de transferencia electroquímica de permeación en función de los mecanismos de descarga y detección de hidrógeno

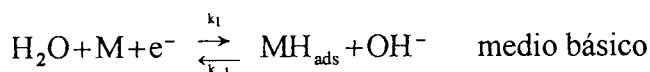
En este capítulo se discutirá un modelo, llamado por nosotros de mezcla. Este fue desarrollado parcialmente en la tesis de maestría ⁽¹⁾, donde se lo utilizó para analizar los resultados experimentales y donde se agregaron ciertos parámetros empíricos que permitían ajustar correctamente los diagramas. En este capítulo se va a dar una interpretación de estos parámetros basado en las reacciones de descarga de hidrógeno, que es aplicable a cualquier metal. En los capítulos que siguen se aplicará este modelo a diferentes sistemas (Pd puro, Fe/Pd y Fe/Ox.).

En el capítulo II se definieron las funciones de transferencia asociadas a la permeación de hidrógeno en láminas metálicas. Estas funciones de transferencia relacionan las concentraciones y/o los flujos de entrada y/o salida, pero estas variables no pueden ser medidas directamente. En el capítulo IV se discutirá la función de transferencia experimental que es igual al cociente entre las transformadas de las corrientes de salida y entrada que son las variables que sí se pueden medir. Por lo tanto, se necesita relacionar estas corrientes a las concentraciones y a los flujos a la entrada y/o salida. Esto se logra planteando un mecanismo de descarga donde las corrientes se pueden poner en función de las concentraciones y de los flujos.

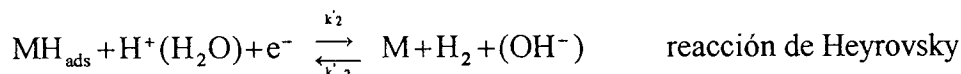
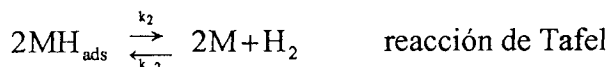
III.1. Mecanismo electroquímico de descarga de hidrógeno en metales

El mecanismo de la reacción del hidrógeno en soluciones acuosas involucra la formación de átomos de hidrógeno adsorbidos (reacción de Volmer), la desorción química por combinación de dos adátomos (reacción de Tafel) y la desorción electroquímica de hidrógeno (reacción de Heyrovsky).

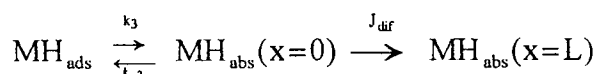
El primer paso es una electroreducción del protón en medio ácido o de la molécula de agua en medio básico con la formación de hidrógeno adsorbido en la superficie del electrodo (Volmer):



Generado este recubrimiento se pueden producir dos reacciones cuyo producto es la formación de H_2 , recombinación química (Tafel) o electroquímica (Heyrovsky) :



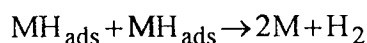
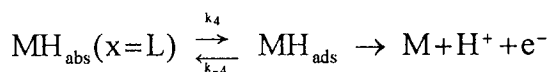
Un átomo de hidrógeno adsorbido puede pasar a un estado absorbido por un salto hacia un sitio intersticial inmediato posterior a la primer capa atómica. El hidrógeno así absorbido difundirá hacia el otro extremo, lado de salida de la lámina



donde k_3 y k_{-3} son constantes de la reacción de transferencia de la superficie al volumen y viceversa, y J_{dif} es el flujo de hidrógeno en el seno del metal.

III.2. Mecanismo electroquímico de detección de hidrógeno

En la superficie de salida ($x=L$) puede pensarse que el hidrógeno que llega por difusión se adsorbe sobre la superficie para luego ser oxidado por la aplicación de un potencial anódico como para oxidar el hidrógeno adsorbido o recombinarse :



Se puede considerar que, si el potencial anódico aplicado es alto, todo el hidrógeno es oxidado en forma electroquímica en una reacción de un sólo paso, en este caso la concentración de hidrógeno adsorbido tiende a cero inhibiéndose la reacción de recombinación. Esto puede ser probado viendo cómo varía la corriente de detección con el potencial anódico. Si no se observa un aumento de la corriente de detección con el aumento de potencial se tiene una corriente límite que sólo depende del flujo de hidrógeno en el interior del metal.

El desprendimiento de hidrógeno gaseoso fue observado experimentalmente en láminas de hierro con una película pasiva por Manolatos *et al*⁽²⁾ para altos potenciales de carga por observación microscópica de la superficie de detección.

III.3. El modelo de mezcla

Este modelo ya fue publicado parcialmente por nosotros ⁽³⁾ y se intenta dar una versión más rigurosa.

Parte del hidrógeno adsorbido H_{ads} , producido en la reacción de Volmer (j_V) es consumido en la reacción de Tafel (J_T) y/o en la reacción de Heyrovsky (j_H) generándose hidrógeno gaseoso H_2 y el resto se absorbe H_{abs} en el metal difundiendo y generando a la salida un flujo de detección (J_{dif}).

Haciendo un balance de materia en $x=0$ y despreciando las reacciones inversas de las reacciones de Volmer, Tafel y Heyrovsky se puede escribir :

$$F\Gamma_m^0 \frac{\partial \theta}{\partial t} = -j_V(0,t) + j_H(0,t) - FJ_T(0,t) - FJ_{dif}(0,t)$$

ec.III- 1

donde θ es la fracción de recubrimiento de hidrógeno ($0 \leq \theta \leq 1$), Γ_m^0 la concentración superficial máxima y F la constante de Faraday. El primer término de la ec.III- 1 puede interpretarse como un flujo generalizado o flujo superficial.

De acuerdo a este esquema de reacción la corriente catódica total medida es igual a :

$$j(0,t) = j_V(0,t) + j_H(0,t)$$

ec.III- 2

Teniendo en cuenta estas dos últimas ecuaciones se puede escribir que:

$$-j(0,t) = F\Gamma_m^0 \frac{d\theta(0,t)}{dt} - 2j_H(0,t) + FJ_T(0,t) + FJ_{dif}(0,t)$$

ec.III- 3

Si $j_H(0,t)$ y $j_V(0,t)$ cumplen con la ecuación de Butler - Volmer para sobrepotenciales η catódicos altos ⁽⁴⁾ $[-j = k^0 \prod_i c_i^{v_i} \exp(-\alpha F \eta / RT)]$ se pueden escribir las ec.III- 2 y ec.III- 3 como:

$$-j(0,t)=k_H^0 \theta(0,t) \exp(-\alpha_H F \eta(0,t)/RT) + k_V^0 \exp(-\alpha_V F \eta(0,t)/RT)$$

ec.III- 4

$$-j(0,t)=F\Gamma_m^0 \frac{d\theta(0,t)}{dt} + 2k_H^0 \theta(0,t) \exp(-\alpha_H F \eta(0,t)/RT) + Fk_T \theta^2(0,t) + FJ_{dif}(0,t)$$

ec.III- 5

Estas ecuaciones pueden ser linealizadas para pequeñas perturbaciones y considerando solamente estas perturbaciones (i.e. las componentes de estado estacionario se anulan entre sí), entonces de la ec.III- 4:

$$-\tilde{j}(0,t)=-\frac{j_H^{ee}}{\theta_0^{ee}}\tilde{\theta}(0,t)+\left(\frac{j_H^{ee}\alpha_H F}{RT}+\frac{j_V^{ee}\alpha_V F}{RT}\right)\tilde{\eta}(0,t)$$

ec.III- 6

y de la ec.III- 5 :

$$-\tilde{j}(0,t)=F\Gamma_m^0 \frac{d\tilde{\theta}(0,t)}{dt} - \frac{2j_H^{ee}}{\theta_0^{ee}} \tilde{\theta}(0,t) + 2Fk_T \theta_0^{ee} \tilde{\theta}(0,t) + \frac{2j_H^{ee}\alpha_H F}{RT} \tilde{\eta}(0,t) + F\tilde{J}_{dif}(0,t)$$

ec.III- 7

Combinando las ec.III- 6 y ec.III- 7 de manera de eliminar $\tilde{\eta}(0,t)$

$$-\tilde{j}(0,t)=\frac{F[\Gamma_m^0 d\tilde{\theta}(0,t)/dt + k_c' \tilde{\theta}(0,t) + \tilde{J}_{dif}(0,t)]}{k_I}$$

ec.III- 8

donde :

$$k_I=1-\frac{2j_H^{ee}\alpha_H}{j_H^{ee}\alpha_H + j_V^{ee}\alpha_V}$$

ec.III- 9

$$k_c'=2k_T \theta_0^{ee} - (k_I + 1) \frac{j_H^{ee}}{F\theta_0^{ee}}$$

ec.III- 10

Aplicando la transformada de Fourier (TF) a la ec.III- 8 queda :

$$-\tilde{j}(0,\omega) = \frac{F[(k'_c + i\Gamma_m^0\omega) \tilde{\theta}(0,\omega) + \tilde{J}_{\text{dif}}(0,\omega)]}{k_I} \quad \text{donde } i = \sqrt{-1}.$$

ec.III- 11

La corriente de detección en $x=L$ se origina por la oxidación del hidrógeno que difunde a través de la lámina. Si todo el hidrógeno es oxidado en forma electroquímica en una reacción de un sólo paso, la relación entre la corriente de detección y el flujo de hidrógeno en $x=L$ viene dado por :

$$j(L,t) = F J_{\text{dif}}(L,t)$$

ec.III- 12

Donde las variables $j(L,t)$ y $J_{\text{dif}}(L,t)$ son la suma de la componente estacionaria y perturbada (i.e. $J_{\text{dif}}(L,t) = J_{\text{dif}}^{\text{ee}} + \tilde{J}_{\text{dif}}(L,t)$).

Sin embargo, podría suceder que antes de la oxidación del hidrógeno algunos átomos adsorbidos se recombinen para dar hidrógeno gaseoso. Por lo tanto, sería posible que parte del flujo de hidrógeno en $x=L$ no sea detectado en forma electroquímica. Con lo cual, parte del flujo hidrógeno en $x=L$ escapa como hidrógeno molecular ($J_{H_2}(L,t)$), no contribuyendo a la corriente de detección, mientras que el resto es oxidado a H^+ ($J_{\text{ox}}(L,t)$) generando la corriente medida $j(L,t)$. Para que exista un flujo de hidrógeno es necesario que el grado de recubrimiento en la superficie $\theta(L,t)$ no tienda cero, dado que la formación de moléculas de hidrógeno debe estar regida por la reacción $MH_{\text{ads}} + MH_{\text{ads}} \rightarrow 2M + H_2$.

Para este caso, en condiciones no estacionarias, existe un flujo generalizado superficial dependiente del grado de recubrimiento en la superficie $\theta(L,t)$ (i.e. $\Gamma_m^L \frac{d\theta(L,t)}{dt}$). Todos estos argumentos pueden ser descriptos a partir del siguiente balance de materia :

$$F\Gamma_m^L \frac{d\theta(L,t)}{dt} = F J_{\text{dif}}(L,t) - F J_{H_2}(L,t) - F J_{\text{ox}}(L,t)$$

ec.III- 13

$J_{H_2}(L,t)$ depende, como ya se mencionó, de la concentración de hidrógeno adsorbido en $x=L$ (i.e. $\theta(L,t)$) y puede ser linealizada por un desarrollo en serie alrededor de la

concentración de hidrógeno adsorbido en estado estacionario θ_L^{ee} . Despreciando los términos superiores al segundo orden :

$$J_{H_2}(L,t) = f_L[\theta(L,t)] \cong f_L[\theta_L^{ee}] + \left. \frac{df_L}{d\theta(L,t)} \right|_{\theta_L^{ee}} [\theta(L,t) - \theta_L^{ee}]$$

ec.III- 14

de donde, se puede obtener la relación entre la perturbación del flujo de hidrógeno gaseoso y la concentración de hidrógeno adsorbido en $x=L$ alrededor del estado estacionario:

$$\tilde{J}_{H_2}(L,t) = k_L \tilde{\theta}(L,t) \text{ con } k_L = \left. \frac{df_L}{d\theta(L,t)} \right|_{\theta_L^{ee}}$$

ec.III- 15

En el caso particular de la reacción simple $H_{ads} + H_{ads} \rightarrow H_2$, se tiene que $k_L = 2k_r \theta_L^{ee}$ equivalente a la usada en la reacción de Tafel cuando se trató el balance en $x=0$, siendo k_r la constante de velocidad de esta reacción.

La perturbación de corriente medida experimentalmente en $x=L$ es igual a $F \tilde{J}_{ox}(L,t)$, por lo tanto :

$$\begin{aligned} \tilde{J}(L,t) &= F \tilde{J}_{ox}(L,t) = F [\tilde{J}_{dif}(L,t) - \tilde{J}_{H_2}(L,t) - \Gamma_m^L \frac{d\tilde{\theta}(L,t)}{dt}] \\ &= F [\tilde{J}_{dif}(L,t) - k_L \tilde{\theta}(L,t) - \Gamma_m^L \frac{d\tilde{\theta}(L,t)}{dt}] \end{aligned}$$

ec.III- 16

Aplicando la transformada de Fourier (TF) a la ec.III- 16 queda :

$$\tilde{J}(L,\omega) = F [\tilde{J}_{dif}(L,\omega) - [k_L + i\omega \Gamma_m^L] \tilde{\theta}(L,\omega)]$$

ec.III- 17

La función de transferencia medida experimentalmente, es decir la función de transferencia electroquímica de permeación $H_{j_L, j_0}(\omega)$, es igual al cociente de los valores absolutos de las TF de las perturbaciones de las corrientes de salida y entrada (ec.III- 11 y ec.III- 17):

$$H_{j_L, j_0}(\omega) = \frac{\tilde{J}(L,\omega)}{-\tilde{J}(0,\omega)} = \frac{\tilde{J}_{dif}(L,\omega) - [k_L + i\omega \Gamma_m^L] \tilde{\theta}(L,\omega)}{\left(k_c' + i\Gamma_m^0 \omega \right) \tilde{\theta}(0,\omega) + \tilde{J}_{dif}(0,\omega)} \times k_I$$

ec.III- 18

Para poder realizar este tipo de análisis es necesario que la difusión del hidrógeno en el metal sea el paso determinante de la velocidad, o sea, la velocidad de todos los otros procesos que se han tratado deben ser mayores. En este caso se debe considerar que el hidrógeno adsorbido esta en equilibrio con el hidrógeno absorbido en las primeras capas metálicas, o sea :

$$c(0,t)=f[\theta(0,t)]$$

ec.III- 19

en el caso más simple, para bajos recubrimientos de hidrógeno :

$$c(0,t)=\frac{k_3}{k_{-3}}\theta(0,t)=\frac{1}{K_{eq}}\theta(0,t)$$

ec.III- 20

La TF de la perturbación de esta relación permite escribir a $H_{j_L,j_0}(\omega)$ en función de la concentración a la entrada y los flujos a la salida y a la entrada :

$$H_{j_L,j_0}(\omega)=\frac{\tilde{j}(L,\omega)}{-\tilde{j}(0,\omega)}=\frac{\tilde{J}_{dif}(L,\omega)-[k_L+i\omega\Gamma_m^L]\tilde{\theta}(L,\omega)}{(k'_c+i\Gamma_m^0\omega)K_{eq}\tilde{c}(0,\omega)+\tilde{J}_{dif}(0,\omega)}\times k_I$$

ec.III- 21

Reordenando esta expresión y teniendo en cuenta las funciones de transferencias definidas en el capítulo II se puede escribir :

$$H_{j_L,j_0}(\omega)=\frac{H_{J_L,c_0}(\omega)H_{J_L,J_0}(\omega)}{(k_c+i\Gamma_m^0K_{eq}\omega)H_{J_L,J_0}(\omega)+H_{J_L,c_0}(\omega)}\times[1-(k_L+i\omega\Gamma_m^L)H_{\theta_L,J_L}(\omega)]\times k_I$$

ec.III- 22

donde se ha definido :

$$k_c=k'_c K_{eq}=2k_TK_{eq}\theta_0^{ee}-(k_I+1)\frac{j_H^{ee}K_{eq}}{F\theta_0^{ee}}=2k_TK_{eq}^2c_0^{ee}-(k_I+1)\frac{j_H^{ee}}{Fc_0^{ee}}$$

ec.III- 23

Obsérvese que la función de transferencia obtenida es una combinación no lineal de las funciones de transferencia a concentración y a flujo definidas en el capítulo II, de ahí el nombre de modelo de mezcla.

Bajo ciertas condiciones la ec.III- 22 puede ser simplificada, de manera de disminuir el número de parámetros a ajustar. Por ejemplo, si se puede garantizar o demostrar que en el sistema no existe formación de hidrógeno gaseoso en $x=L$, se puede considerar el término $1-(k_L+i\omega\Gamma_m^L)H_{\theta_L,J_L}(\omega)=1$.

$$H_{j_L,j_0}(\omega)=\frac{H_{J_L,c_0}(\omega)H_{J_L,J_0}(\omega)}{(k_c+i\Gamma_m^0K_{eq}\omega)H_{J_L,J_0}(\omega)+H_{J_L,c_0}(\omega)}\times k_I$$

ec.III- 24

Por otro lado, por lo menos en los casos que se estudiaron en esta tesis, la contribución del flujo superficial a la función de transferencia es despreciable a las frecuencias utilizadas (i.e. $\Gamma_m^0 K_{eq} \omega \rightarrow 0$):

$$H_{j_L,j_0}(\omega)=\frac{H_{J_L,c_0}(\omega)H_{J_L,J_0}(\omega)}{k_c H_{J_L,J_0}(\omega)+H_{J_L,c_0}(\omega)}\times k_I=\frac{H_C(\omega)H_J(\omega)}{k_c H_J(\omega)+H_C(\omega)}\times k_I$$

ec.III- 25

Donde por simplificación se ha definido, de acuerdo al capítulo II, $H_{J_L,c_0}(\omega)=H_C(\omega)$ y $H_{J_L,J_0}(\omega)=H_J(\omega)$.

k_I (ec.III- 9) varía entre 0 y 1, y sólo depende de la reacción de Heyrovsky. Si la reacción de Heyrovsky está inhibida, como $j_H^{ee}=0$, entonces $k_I=1$. Por otro lado si $j_V(0,t)=j_H(0,t)$ (y $\alpha_H \approx \alpha_V$) no hay variación de $\theta(0,t)$, ni de $c(0,t)$ y por lo tanto $J_{dif}(L,t)$ no se modulará y la variación en $j(0,t)$ es totalmente consumida en la evolución de hidrógeno gaseoso a través de la reacción de Heyrovsky. Dafft *et al* ⁽⁵⁾ encuentran este comportamiento en Fe en medio alcalino y a muy altos sobrepotenciales. Hay que notar que la constante k_c depende de la reacción de Tafel y de la de Heyrovsky, mientras que k_I sólo de la de Heyrovsky, esto permite, por comparación de estas dos constantes, separar el hidrógeno producido por una u otra reacción.

III.4. La proporción de mezcla

La función de transferencia experimental resulta una combinación no lineal de las funciones de transferencias de flujo y concentración. Concretamente el modelo de mezcla propone que la función de transferencia resultante puede interpretarse como dos funciones

de transferencia a flujo y concentración en paralelo, que se suman como impedancias simples:

$$\frac{1}{H_M(\omega)} = \frac{1}{k_I} \left(\frac{k_c}{H_C(\omega)} + \frac{1}{H_J(\omega)} \right)$$

La proporción de mezcla de un espectro está determinada por dos factores: el comportamiento diferente con la frecuencia de $H_C(\omega)$ y $H_J(\omega)$, y el valor que tome la constante k_c . Obsérvese que k_I sólo interviene a modo de factor de escala sin influencia sobre la proporción de mezcla.

La función de transferencia a concentración es más rápida que la de flujo, esto quiere decir que en un barrido de frecuencias la función de transferencia a concentración cierra el espectro antes que la de flujo. Este comportamiento diferente con la frecuencia ocasiona que si se excita a alta frecuencia, el espectro de mezcla tiene una mayor componente a concentración, mientras que en excitaciones de baja frecuencia el espectro se vuelca más a flujo.

A un valor de k_c constante, el $H_M(\omega)$ puede volverse a flujo puro si los comportamientos con la frecuencia entre $H_J(\omega)$ y $H_C(\omega)$ son extremadamente diferentes. Vale decir, en el caso en que $H_C(\omega)$ haya cerrado el espectro cuando $H_J(\omega)$ recién comienza a desarrollarlo. Bajo tal circunstancia, al excitar desde un valor de frecuencia dado hasta la frecuencia cero, se obtendrá la función de transferencia a flujo. En esta situación teóricamente si se excita a alta frecuencia la $H_M(\omega)$ se volverá a concentración, pero esta posibilidad experimentalmente no es factible por que implicaría modulaciones de corriente muy bajas.

Resulta entonces de interés analizar qué factores intervienen en generar comportamientos diferentes en frecuencias entre las funciones de transferencias de flujo y concentración teóricas, para poder predecir la proporción de mezcla que este efecto generará.

En el Capítulo II se demostró que del cociente entre $H_C(\omega)$ y $H_J(\omega)$ se obtiene la función de transferencia de vínculo:

$$H_V = \frac{H_C(\omega)}{H_J(\omega)} = \frac{|H_C(\omega)|e^{i\phi_c}}{|H_J(\omega)|e^{i\phi_j}} = |H_V(\omega)|e^{i\Delta\phi}$$

Donde $\Delta\phi$ es el ángulo entre $H_C(\omega)$ y $H_J(\omega)$, luego

$$\tan\Delta\phi = \frac{\text{Im}H_V(\omega)}{\text{Re}H_V(\omega)}$$

ec.III- 26

O que la tangente del ángulo que forma la función de transferencia de vínculo con el eje real a una dada frecuencia, es igual a la tangente del ángulo entre $H_C(\omega)$ y $H_J(\omega)$ para la misma frecuencia (corrimiento en frecuencia).

Se comenzará analizando este corrimiento para constantes de campo infinitas. Puede demostrarse que para estos valores de constante de campo:

$$\tan\Delta\phi = \frac{\cos(\theta L)\text{sen}(\theta L) - \cosh(\theta L)\sinh(\theta L)}{\cos(\theta L)\text{sen}(\theta L) + \cosh(\theta L)\sinh(\theta L)}$$

donde

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

En la Fig III-1 se ve muestra un gráfico de esta función.

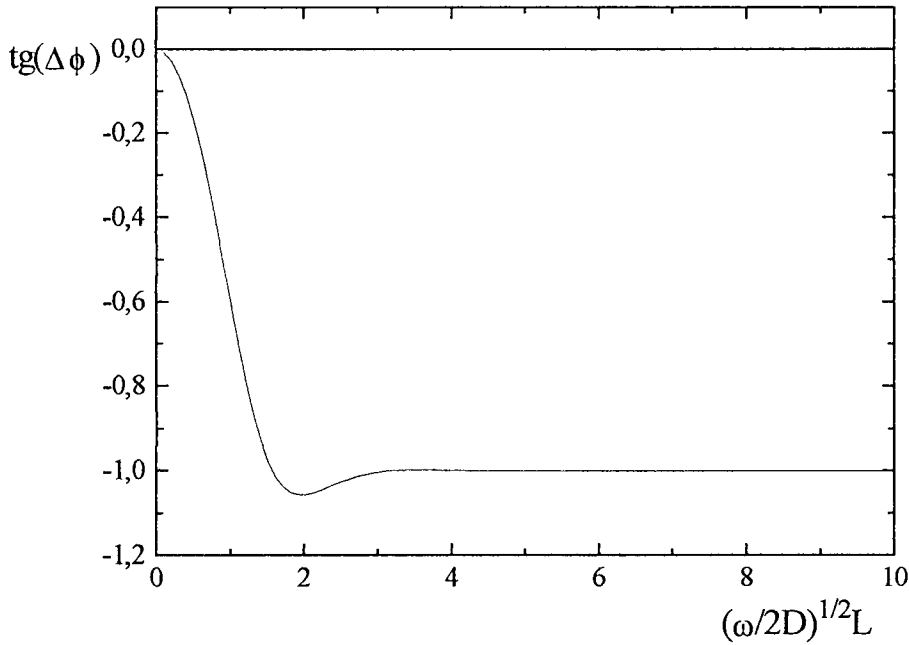


Fig.III-1: Variación de la $\text{tg}\Delta\phi$ para funciones de transferencia con constantes de campo infinitas.

Para L y D dados, $\Delta\phi$ depende sólo de ω , aunque se varíe el espesor o la temperatura el corrimiento entre $H_C(\omega)$ y $H_J(\omega)$ es constante.

A modo de ejemplo, se puede calcular para qué valor de θL la función de transferencia a flujo corta al eje imaginario, donde la parte real se vuelve nula:

$$\text{Re } H_J(\omega) = \frac{\cosh(\theta L) \cos(\theta L)}{[\cosh(\theta L) \cos(\theta L)]^2 + [\sinh(\theta L) \sin(\theta L)]^2} = 0$$

esto ocurre cuando

$$\theta L = (2n + 1) \frac{\pi}{2}$$

Donde n es un entero cualquiera, en particular eligiendo $n=1$, $\theta L = \pi/2$ (último corte antes de converger al eje real cuando se va de alta a baja frecuencia). Para este valor el ángulo que forma con el eje real la función de transferencia a concentración es:

$$\text{tg}(\phi_C) = \frac{\text{Im } H_C(\theta L)}{\text{Re } H_C(\theta L)} = \frac{\sinh(\pi/2) \cos(\pi/2) - \cosh(\pi/2) \sin(\pi/2)}{\sinh(\pi/2) \cos(\pi/2) + \cosh(\pi/2) \sin(\pi/2)} = -1$$

Es decir que $\Delta\phi = \pi/4$ para cualquier valor de L y D, y de temperatura. Observar que ya se está en la zona donde $\text{tg}(\Delta\phi)$ tiende asintóticamente a -1, ver FigIII-1. Resumiendo: *la proporción de mezcla cuando la constante de campo es infinita sólo está determinada por la constante k_C .*

Cuando se incluyen constantes de campo finitas sigue valiendo la ec.III-26, pero ahora la función de transferencia de vínculo tiene la siguiente expresión:

$$H_V(\omega) = \frac{D\alpha[k \cosh(\alpha L) + D\alpha \sinh(\alpha L)]}{k \sinh(\alpha L) + D\alpha \cosh(\alpha L)}$$

Encontrar el cociente de la parte imaginaria sobre la real no es difícil pero lleva a una expresión complicada que para los fines buscados no es práctico. Más sencillamente puede demostrarse que $\Delta\phi$ depende de la constante de campo k, del siguiente modo: considérese el punto donde $H_J(\omega)$ corta al eje real, allí $\text{Im } H_J(\omega) = 0$:

$$\text{Im } H_J(\omega) = \frac{k}{\text{det}^2} \{k \sinh(\theta L) \sin(\theta L) + D\theta[\sinh(\theta L) \cos(\theta L) + \cosh(\theta L) \sin(\theta L)]\} = 0$$

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

Esta condición puede escribirse como sigue:

$$\cotg(\theta L) + \cotgh(\theta L) = -\frac{k}{D\theta}$$

Esta ecuación manifiesta claramente cómo la frecuencia para la que $\text{Im}H_J(\omega)=0$ depende de k y D , y entonces también de la temperatura.

Para visualizar este efecto se graficará $H_C(\omega)$ y $H_J(\omega)$ para algunos valores de constante de campo. En la Fig.III-2 puede observarse el corrimiento en frecuencia existente entre las funciones de transferencia a flujo y concentración empleando una constante de campo $k=1 \text{ cm s}^{-1}$, un espesor de $100 \text{ }\mu\text{m}$, con un coeficiente de difusión de $9 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$.

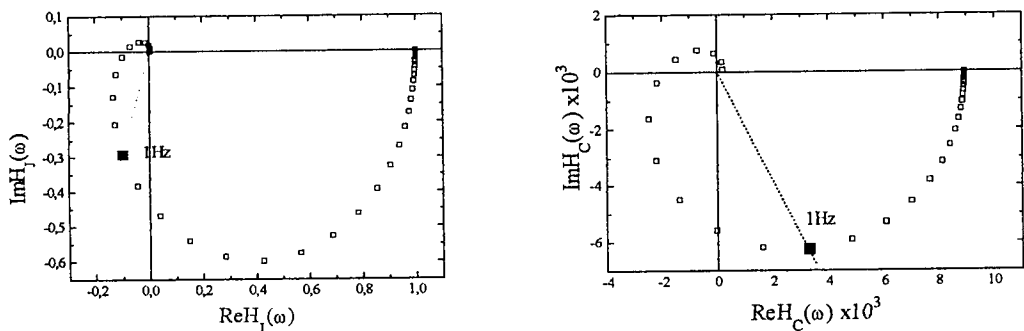


Fig.III-2: Corrimiento en frecuencias entre la función de transferencia de flujo y concentración correspondientes a una constante de campo $k=1 \text{ cm s}^{-1}$, para una lámina de $100 \text{ }\mu\text{m}$ con un coeficiente de difusión de $9 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$

Para este valor de constante de campo el comportamiento es casi a constante de campo infinita, y el ángulo conformado es $\pi/4$.

En la Fig.III-3 puede apreciarse este mismo corrimiento para el mismo espesor de probeta con idéntico coeficiente de difusión pero para una constante de campo de valor $k=0,0001 \text{ cm s}^{-1}$:

Obsérvese cómo la función de transferencia de concentración cierra el espectro mientras que la correspondiente de flujo ni siquiera empieza a abrirlo. Puede afirmarse entonces que la proporción de mezcla en presencia de constantes de campo finitas está determinada por k_C y el cociente k/D .

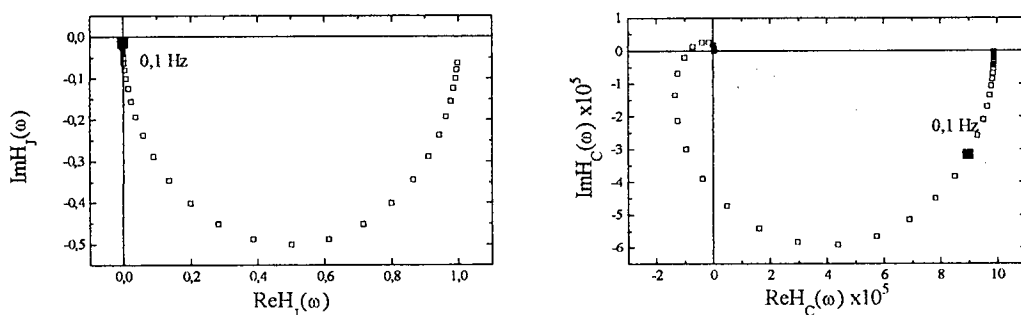


Fig.III-3: Corrimiento en frecuencias entre la función de transferencia de flujo y concentración correspondientes a una constante de campo $k=0,0001 \text{ cm s}^{-1}$, para una lámina de $100 \text{ } \mu\text{m}$ con un coeficiente de difusión de $9 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$

III.5. Referencias

- (1).- E.A. Crespo. *Estudio de la permeación de hidrógeno en hierro puro por espectroscopía de impedancia electroquímica*. Univ. Nac. Gen. S. Martín. Inst. de Tecn. Rep. Arg. (1996).
- (2).- P. Manolatos, M. Jérôme, J. Galland. *Electrochim. Acta* 40, 867 (1995).
- (3).- P. Bruzzoni, R.M. Carranza, J.R. Collet-Lacoste, E.A. Crespo, *Electroch. Acta* 44, 2693 (1999).
- (4).- J. Koryta, J. Dvorák, L. Kavan, *Principles of electrochemistry*, 2nd. Ed., John Wiley & sons, UK (1993), p. 257.
- (5).- E.G. Dafft, K. Bohnenkamp, H.J. Engell, *Corros. Sci.* 19, 591 (1979).
- (6) - M. Nagano, I. Hayashi, N. Othani, M. Isshiki, K. Igaki. *Trans. Japan Inst. Metals* 22, 423 (1981).
- (7) - H. Hagi. *Materials Transactions, JIM.* 31, 842 (1990).

Capítulo IV

IV. Parte Experimental

En este Capítulo se describirá la técnica empleada para la obtención de los espectros de impedancia electroquímica en su aplicación a la permeación de hidrógeno en láminas metálicas. Se hará referencia a los equipamientos empleados, así como también se describirá el proceso seguido para la obtención de éstos. Se mostrará además cómo la alteración de los diferentes parámetros, potenciales, temperatura, etc., afectan a los espectros.

IV.1. Dispositivo Experimental

En la Fig. IV- 1 se muestra un esquema del arreglo experimental. La celda de permeación^{(1),(2)} consiste en dos celdas de vidrio PyrexTM clásicas de tres electrodos; están enfrentadas y comparten el electrodo de trabajo (E.T.), que es precisamente la lámina metálica sobre la cual se realiza la permeación de hidrógeno. La lámina metálica se encuentra conectada a tierra y actúa como ánodo de la celda de la derecha (celda de detección); y como cátodo de la celda de la izquierda (celda de descarga). Como contraelectrodos (C.E.) se emplearon alambres de platino con una superficie aparente de 10 cm²; mientras que como electrodos de referencia (E.R.) se usó electrodos comerciales de sulfato mercurioso saturado ($E_{ESS} = E_{ENH} - 0,640 \text{ V}$).

En la celda de descarga se empleó como solución electrolítica NaOH 0,1M, y H₂SO₄ 0,1N. En la celda de detección se empleó en todos los casos NaOH 0,1M. Las soluciones fueron preparadas con reactivos p.a. y agua de 18,2 MΩ cm⁻¹. Durante los ensayos se trabajó a flujo constante de N₂ de alta pureza, libre de oxígeno.

Ambas celdas poseen un encamisado realizado en vidrio Pyrex, que permite su termostatización. De este modo, por circulación de agua a temperatura controlada pueden realizarse experiencias en un intervalo de temperaturas de 25 a 90°C con una precisión de ±0,1 °C.

Los potenciales y corrientes de las celdas son controlados por un bipotenciostato especialmente construido para estas experiencias por *LYP Electrónica*. Una particularidad de este equipo es que permite conectar el E.T. (lámina metálica sobre la que se realiza la

permeación) a tierra real, a diferencia de la mayoría de los equipos comerciales que utilizan una tierra virtual. Esta característica permite que los dos potenciostatos que conforman este equipo puedan compartir el E.T.. Además, este equipo permite obtener salidas analógicas de los potenciales y corrientes que circulan en las celdas, así como también permite ingresar señales analógicas externas de potencial para realizar las medidas de impedancia electroquímica. Cuenta además con amplificadores de las señales mencionadas, así como supresores de las componentes continuas.

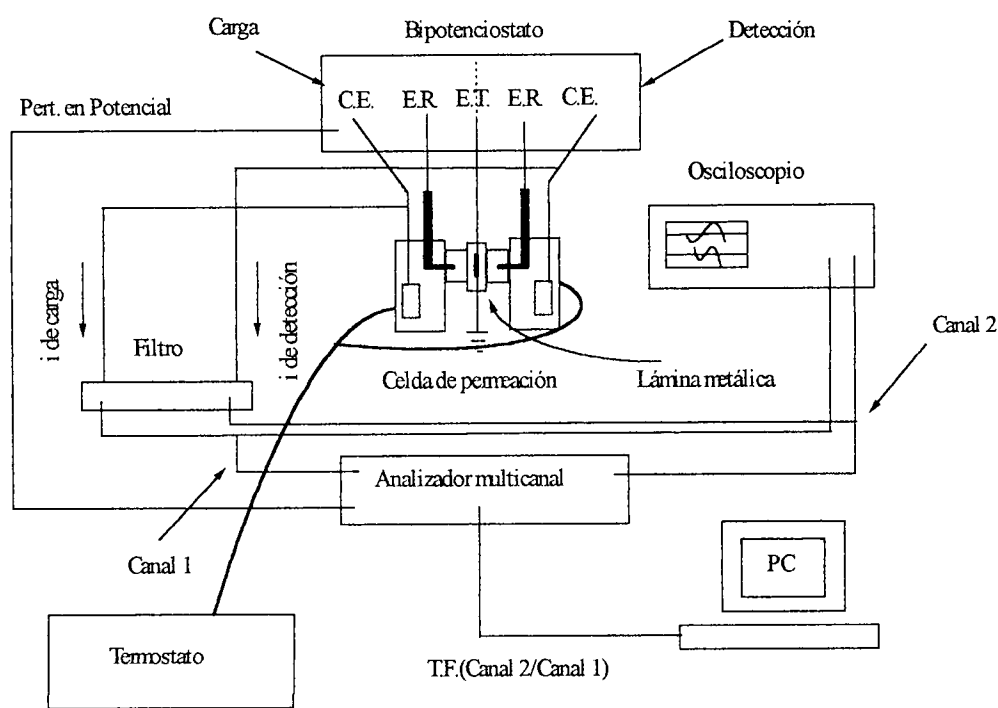


Fig. IV- 1: Esquema del arreglo experimental empleado en la obtención de las funciones de transferencia en los ensayos de permeación de hidrógeno en láminas metálicas.

Uno de los potenciostatos de este equipo impone un potencial catódico en la celda de descarga generando una descarga de protones sobre el E.T.. Así se consigue un recubrimiento de hidrógeno sobre este último, estableciendo una corriente de reducción de hidrógeno o corriente de descarga. Parte de este hidrógeno difundirá sobre el metal hasta llegar a la otra cara de la lámina metálica, que se encuentra en contacto con la solución electrolítica de la celda de detección. En esta cara, el otro potenciostato del equipo aplica

un potencial anódico que favorece la oxidación del hidrógeno generándose una corriente de oxidación o de detección. Ambas corrientes son registradas en un registrador x-t.

Previamente a la descarga, se procede a la anodización de la superficie de detección a un potencial del orden de $-0,200 V_{ESS}$. Se observa que la corriente medida en la celda de detección disminuye con el tiempo, dependiendo esta caída del material en que se realiza la permeación. En paladio o superficies paladiadas esta corriente se vuelve casi nula; en cambio cuando el metal en contacto con el electrolito es hierro, los valores de corriente son algo superiores debido a la oxidación de éste, favorecida por el potencial anódico. Tras este proceso se aplica el potencial catódico en la celda de descarga. Inmediatamente se observa que la corriente de detección sube debido a la oxidación del hidrógeno que ha llegado a esta superficie. En este punto se genera dentro del metal un transitorio de permeación hasta llegar, tras algunas horas, a un estado estacionario. Este se caracterizará por un flujo constante de hidrógeno dentro del metal que se refleja en una corriente de detección, también constante, que será superior a la corriente anódica previa a la descarga de protones. El tiempo necesario para llegar al estado estacionario depende de la rapidez del proceso difusivo, que es función del espesor de la lámina metálica, del coeficiente de difusión del hidrógeno en el metal, y de la temperatura. No obstante, este proceso suele también estar controlado por la naturaleza inestable de la corriente de descarga. Aplicado el potencial catódico en la celda de descarga, se observa un inmediato aumento de la corriente de reducción de hidrógeno, pero esta varía con el paso del tiempo. Debe tenerse presente que sólo una fracción del hidrógeno generado sobre la superficie de descarga ingresa al metal para difundir; mientras que el resto se recombina como hidrógeno gaseoso. La observación de los comportamientos de estas corrientes parece sugerir que se necesita algún tiempo (varias horas en hierro) para encontrar un estado superficial en el que no haya una variación entre el flujo de hidrógeno que ingresa al metal y el que se recombina como gas. Experimentalmente lo que se observa es una caída de la corriente catódica hasta un valor cuasi estacionario. Por esto es conveniente, tras la aplicación del potencial catódico, esperar alrededor de 24 a 48 horas antes de comenzar las medidas, dado que es importante que durante las experiencia no haya una deriva apreciable de las corrientes de descarga y detección.

Una vez que no se observan derivas en las corrientes, comienza su función el Analizador de Respuestas en Frecuencias de cuatro canales *Solartron - Slumberger 1254*

(para medir experimentalmente la función de transferencia se precisan dos canales, que en la Fig. IV- 1 se llaman Canal 1 y 2). Este equipo realiza la medición de la función de transferencia de permeación, introduciendo una perturbación en el potencial catódico, ingresando esta señal al bipotenciostato. La perturbación puede ser de forma cuadrada, triangular, o sinusoidal. Resulta muy útil esta última pudiéndose eliminar mediante un filtrado las componentes en frecuencia superiores a la señal ingresada. Es decir, una vez iniciada la modulación en el potencial, se verá de inmediato una modulación de la corriente de descarga y detección en el osciloscopio. Tratándose de un proceso gobernado por la difusión, se espera un comportamiento lineal en frecuencias. La modulación de la corriente de salida tendrá la misma frecuencia que la modulación de la corriente de entrada, habiendo diferencias de amplitud y fase entre ambas. Esto permite eliminar aquellas componentes de frecuencias superiores, características del ruido electroquímico. Empleando un correcto filtrado se observa en el osciloscopio una clara variación sinusoidal de ambas corrientes. Debe tenerse presente que cada sistema a estudiar tiene su rango de frecuencias. Existe una frecuencia umbral por arriba de la cual no se observa modulación de la corriente de salida. Es decir, la modulación de la corriente de descarga resulta tan rápida que el sistema no alcanza a responder. Esta frecuencia umbral dependerá del proceso difusivo. Será mayor para láminas más delgadas, o para metales con mayor coeficiente de difusión, o mayor temperatura. Del mismo modo, frecuencias de excitación demasiado bajas resultan también inconvenientes. Si bien se espera la llegada a un estado estacionario de valores de corrientes, es un hecho experimental, sobre todo en hierro, la existencia de una continua deriva que puede ser lenta, pero a frecuencias muy bajas puede empezar a resultar nociva, puesto que en dos o tres períodos de modulación la deriva existente puede agregar componentes de baja frecuencias, que como se verá resultan perjudiciales para la integración que realiza el equipo.

En el capítulo II se definieron las funciones de transferencia aplicadas a la permeación en láminas metálicas como el cociente entre el flujo de salida transformado y el flujo o concentración transformados de entrada. El flujo transformado de salida se relaciona con la corriente transformada de detección. Luego se verá que la corriente de entrada transformada se vincula con la concentración y flujo transformados de entrada. La función de transferencia experimental es :

$$H_{\text{exp}}(\omega) = \frac{j_L(\omega)}{-j_0(\omega)}$$

Siendo $j_L(\omega)$ y $j_0(\omega)$ las corrientes perturbadas transformadas de oxidación y reducción respectivamente.

El analizador de respuestas en frecuencias calculará $H_{\text{exp}}(\omega)$, transformando en Fourier las modulaciones de las corrientes de detección y descarga. Elimina automáticamente las componentes continuas de estas señales para luego realizar la correspondiente transformación. Luego realiza el cociente complejo de estas señales, habiendo calculado de este modo la función de transferencia experimental para una dada frecuencia. Se realiza este proceso en un barrido de frecuencias dentro del rango del sistema obteniéndose el espectro en frecuencias buscado.

Por la naturaleza oscilatoria de estas señales, la integración de Fourier se realiza en un número determinado de períodos. Si las diferencias de las integraciones en las oscilaciones están dentro de un error determinado, se considera como correcta, en caso contrario, el equipo da el valor medido pero advierte que existe una diferencia entre las integraciones.

Luego el analizador ingresa a la celda electroquímica, a través del bipotenciostato, la siguiente frecuencia de excitación. Entre frecuencias conviene introducir un retardo, o un tiempo de acomodamiento de la nueva señal. Este período de tiempo asegura que nuevamente la corriente de descarga y detección tengan la misma frecuencia. La elección de este retardo dependerá del proceso difusivo, o sea de su constante de tiempo.

El número de períodos de integración puede elegirse arbitrariamente. Una integración larga no siempre es más exacta por la existencia de deriva, sobre todo a bajas frecuencias, cuando la medida puede demandar varias horas.

El analizador puede ser controlado por medio de una PC, a través de la cual puede establecerse la densidad del barrido en frecuencias, la amplitud de la perturbación aplicada y el tipo de integración. Muestra en pantalla en diagramas de Nyquist (parte imaginaria en función de la real) y de Bode (logaritmo del módulo y ángulo de desfase en función del logaritmo de la frecuencia) la función de transferencia; permitiendo apreciar la evolución del ensayo. Además, guarda automáticamente en un archivo el espectro obtenido. Cada archivo se compone de tres columnas, una correspondiente a la frecuencia, otra a la parte

real de la función de transferencia a dicha frecuencia, y la última correspondiente a la parte imaginaria.

IV.2. Preparación de las láminas metálicas

Se trabajó con tres tipos de láminas metálicas: de paladio, hierro e hierro paladiado. A continuación se describirá cómo fueron preparadas las probetas.

IV.2.1. Láminas de paladio

Se trabajó con láminas de paladio Johnson Matthey™ de alta pureza. Debido al bajo coeficiente de difusión del hidrógeno en paladio se debió trabajar a espesores muy bajos, 25 μm . Las láminas metálicas fueron tratadas térmicamente a 1000 °C durante 24 horas en vacío con el fin de disminuir la densidad de dislocaciones que se comportan como trampas para el hidrógeno. Luego fueron limpiadas en acetona con ultrasonido.

IV.2.2. Láminas de hierro paladiadas

En todos los ensayos se utilizó hierro 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 horas en vacío, 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 del 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 las muestras se depositó electroquímicamente una capa de paladio, aproximadamente 0,01 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 epoxi. Tras el secado de la pintura, éstas fueron sumergidas en una solución de NaOH 0,1M 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 0,01 μm . Del lado de descarga 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.2.3. Láminas de hierro

La preparación de estas probetas es totalmente análoga a la anterior. En este caso, al no estar la cara de salida protegida por la película de paladio, cuando se aplica el potencial en la celda de detección se produce el crecimiento de la película pasiva. La presencia de ésta, como se verá, lleva a constantes de campo extremadamente bajas, generando retrasos muy importantes en frecuencias.

A fin de que las experiencias no se vuelvan excesivamente largas deben imponerse limitaciones en el espesor, típicamente del orden de 100 μm .

IV.3. Resultados experimentales

IV.3.1. Influencia de los distintos parámetros sobre los espectros

En esta sección se muestra cómo influye en los espectros la variación de parámetros tales como: los potenciales de descarga y detección, los estados superficiales a la salida, el espesor de la lámina y la temperatura.

IV.3.2. Influencia del estado de la superficie de salida

La técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica aplicada a la permeación de hidrógeno resulta muy sensible a las condiciones superficiales. Cuando se realizan experiencias en láminas de hierro, debido al potencial anódico aplicado en la celda de detección se forman películas pasivas. Estas pueden evitarse aplicando un depósito de paladio sobre esta superficie.

En la Fig. IV- 2 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. IV- 2 *a* y *b*. Por último, se observa un corrimiento en frecuencias entre estos diagramas. El límite a bajas frecuencias es alcanzado para Fe/Pd a 10mHz, mientras que en Fe/óxido esto no se logra aún a 1mHz.. En la Fig. IV- 2 *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 desfase 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 $H_{Is,Ie}(\omega)$ a todas las frecuencias, que está de acuerdo con los resultados experimentales.

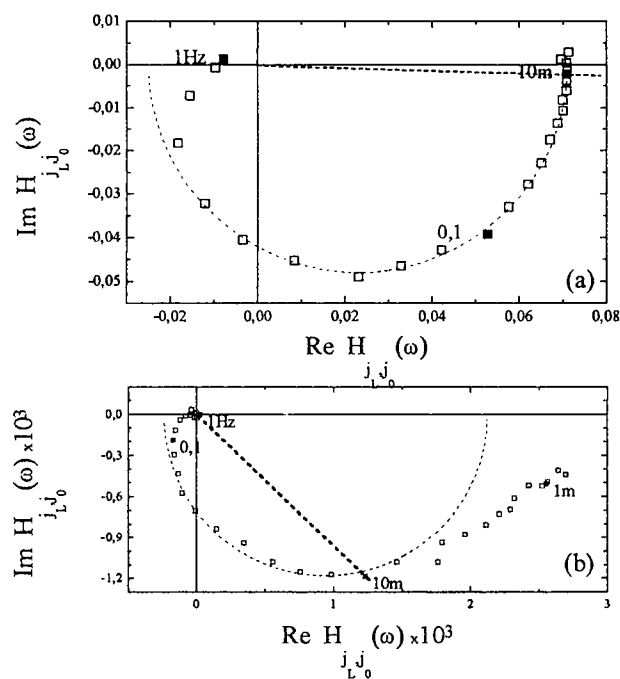


Fig. IV- 2: Diagramas de Nyquist experimentales de $H_{jL,j_0}(\omega)$ en 0,1M NaOH. $T = 25^{\circ}\text{C}$, $L = 100\mu\text{m}$, $E_e = -1,750V_{ESS}$, $E_s = -0,200V_{ESS}$. (a) Fe/Pd, $I_e = -390\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, $I_s = 37\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$. (b) Fe/óxido, $I_e = -370\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, $I_s = 2,34\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$. Las líneas de trazos corresponden a semicírculos perfectos cuyos diámetros coinciden con los ejes reales para $\text{Im} = 0$.

En láminas de paladio ocurre un comportamiento similar (Fig. IV- 3), cuando sobre la superficie de éstas se realiza un depósito electroquímico de paladio, observándose un retraso en frecuencias, pero significativamente inferior al caso del hierro. Esto implica que el paladiado, aunque muy fino, introduce una impedancia extra o un obstáculo más al paso de hidrógeno. Estos fenómenos se analizarán en los Capítulos siguientes.

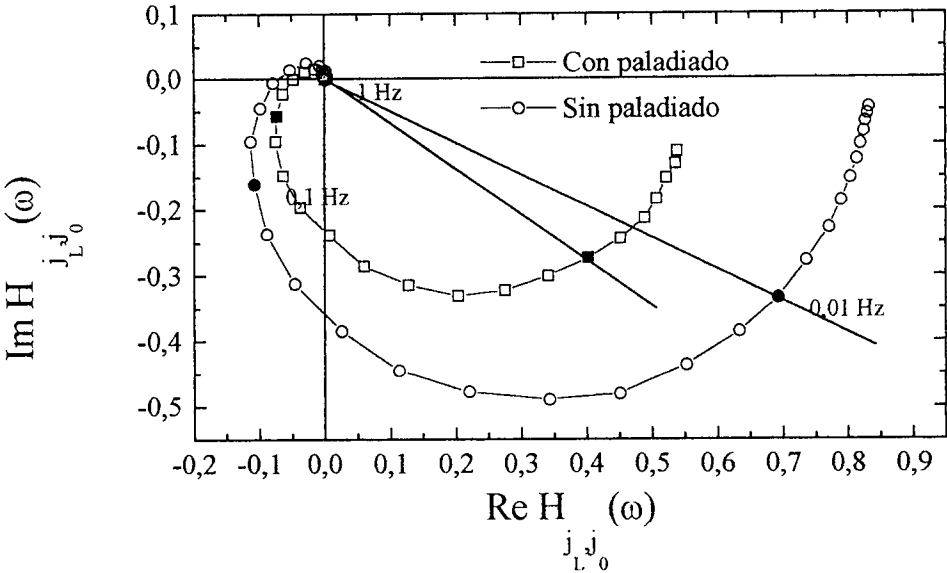


Fig. IV- 3: Comparación de dos espectros tomados sobre láminas de paladio de 25 μm a 30°C, donde una de ellas ha sido paladiada (símbolos cuadrados). Puede apreciarse como el paladiado ha introducido un retardo en el espectro respecto al sin paladiar (símbolos redondos).

IV.3.3. Variación del módulo de los espectros

En la Fig. IV- 4 se muestran los espectros correspondientes a una lámina de hierro paladiada de un espesor de 620 μm . Ambos espectros fueron tomados a una temperatura de 25 °C, pero el espectro llamado FePd009 fue realizado modulando el potencial alrededor de un potencial de descarga de -1,6 V_{ESS} ; mientras que el llamado FePd012 se lo realizó a un potencial de -1,75 V_{ESS} . El potencial de detección fue el mismo en ambos espectros: -0,2 V_{ESS} . Los diferentes potenciales de descarga implican densidades de corrientes catódicas estacionarias diferentes de -19 $\mu\text{A cm}^{-2}$ y -81 $\mu\text{A cm}^{-2}$ respectivamente. Esta diferencia implica también corrientes de detección distintas, para el espectro FePd009 se midió 2,97 $\mu\text{A cm}^{-2}$ antes de comenzar el ensayo; mientras que para

el FePd012 se observó que la corriente de detección era $5,08 \mu\text{A cm}^{-2}$. En base a estos datos se puede estimar que en el límite de bajas frecuencias el espectro FePd009 debe alcanzar un módulo del orden de 0,15, mientras que la FePd012 le corresponde 0,062. Puede apreciarse en la Fig. IV- 4 que está dentro del orden de magnitud correspondiente. La estimación recién realizada sólo da una idea del orden de magnitud puesto que en rigor no existe una relación estrictamente proporcional entre el cociente de las amplitudes de modulación de detección y descarga con el cociente de corrientes estacionarias.

Se aprecia además, en la Fig. IV- 4, un corrimiento en frecuencia, estando asociado a corrientes de fuga de hidrógeno diferentes para cada espectro.

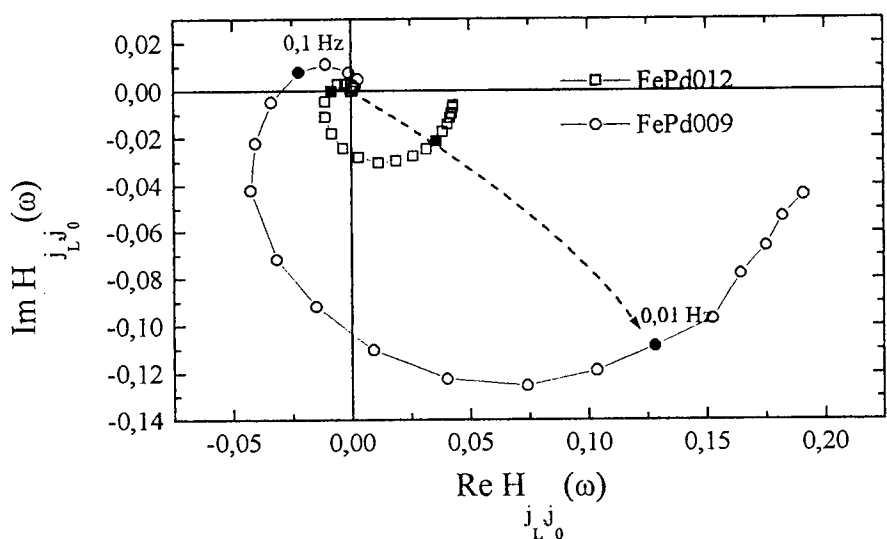


Fig. IV- 4: Diferencia de módulos entre dos espectros tomados en una lámina de hierro paladiada de $620 \mu\text{m}$, realizados los ensayos a 25°C .

IV.3.4. Influencia del potencial de entrada

Conforme se disminuye el potencial catódico baja la corriente de descarga; experimentalmente se observa un aumento del módulo de la función de transferencia como se mencionó anteriormente, debido a que la modulación en potencial oscila alrededor de un potencial más anódico generando una amplitud de modulación de corriente de descarga menor, con el consecuente aumento del módulo de la función de transferencia experimental. En la Fig. IV- 5 se ve este efecto en una lámina de hierro paladiada de $215 \mu\text{m}$ a 25°C , para potenciales de -2; -1,9; -1,8; y -1,75 V_{ESS} . Puede observarse además que no existió ningún tipo de corrimiento en frecuencias.

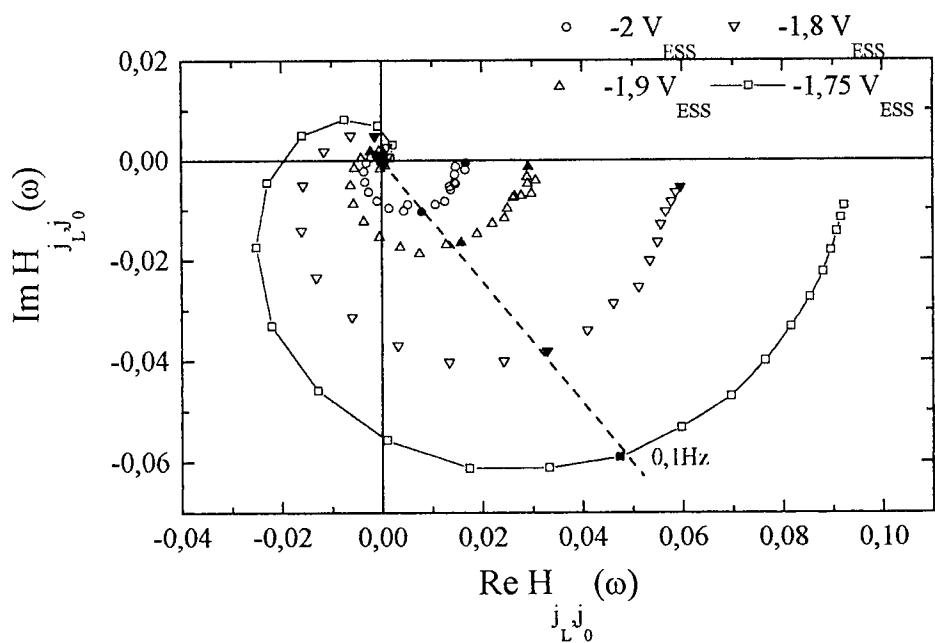


Fig. IV- 5: Espectros correspondiente a una lámina de hierro paladiada, de 215 μ m de espesor. a 25°C, Obsérvese cómo aumenta el módulo de los espectros conforme los potenciales se vuelven más anódicos.

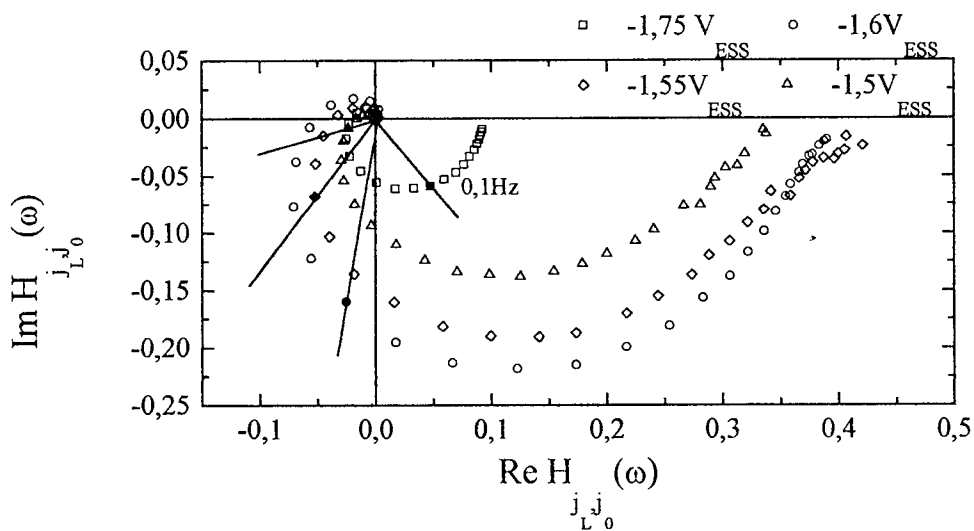


Fig. IV- 6: Corrimiento en frecuencia y pérdida del aspecto circular a bajas frecuencias debido a potenciales bajos de descarga (inferiores a -1,7 V_{ESS}). Los espectros corresponden a una lámina de hierro paladiada a 25°C.

A potenciales más anódicos todavía ($-1,60V_{ESS}$ hasta $-1,50V_{ESS}$), se observa el aumento del módulo de los espectros, pero se presenta un cambio en la forma circular de los espectros y fuertes corrimientos en frecuencias. De cualquier modo volviendo nuevamente más catódico el potencial este efecto desaparece tratándose de un fenómeno reversible. En la Fig. IV- 6 se aprecia este efecto para una lámina de hierro paladiada de $215\text{ }\mu\text{m}$ a 25°C .

IV.3.5. Influencia del potencial de salida

En láminas de paladio o hierro paladiado se pretende que el potencial anódico aplicado en la celda de detección sea tal que asegure la completa oxidación del hidrógeno que llega a dicha superficie. En otras palabras se espera que por arriba de este potencial no se observe un aumento sustancial de la corriente de salida en estos sistemas. Esto se logra a potenciales anódicos del orden de $-0,200V_{ESS}$. Cumplido el requisito de una completa oxidación a partir de un dado potencial anódico umbral, se espera que los espectros no varíen al subir éste parámetro. Además, una completa oxidación asegura que la concentración de hidrógeno en la superficie de detección sea muy próxima a cero.

En la Fig. IV- 7 se muestran cuatro espectros correspondientes a una lámina de hierro paladiada de $215\text{ }\mu\text{m}$ de espesor, a 25°C . Cada espectro corresponde a un potencial anódico diferente, $-0,200$, $-0,300$, $-0,400$, y $-0,500 V_{ESS}$. No está presente ningún tipo de retraso o adelanto en frecuencias, observándose sólo un pequeño cambio en el módulo de la función de transferencia experimental.

IV.3.6. Influencia del espesor de la lámina

En la Fig. IV- 8 se puede observar el efecto del espesor de la lámina de hierro sobre los espectros correspondientes. Cada ensayo fue realizado en las mismas condiciones experimentales. 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 las funciones de transferencia sean diferentes y que sus magnitudes no estén relacionadas con el espesor de la lámina, como se observa en la figura. Sin embargo el ángulo ϕ para una determinada frecuencia aumenta conforme crece el espesor de lámina, de acuerdo a lo esperado.

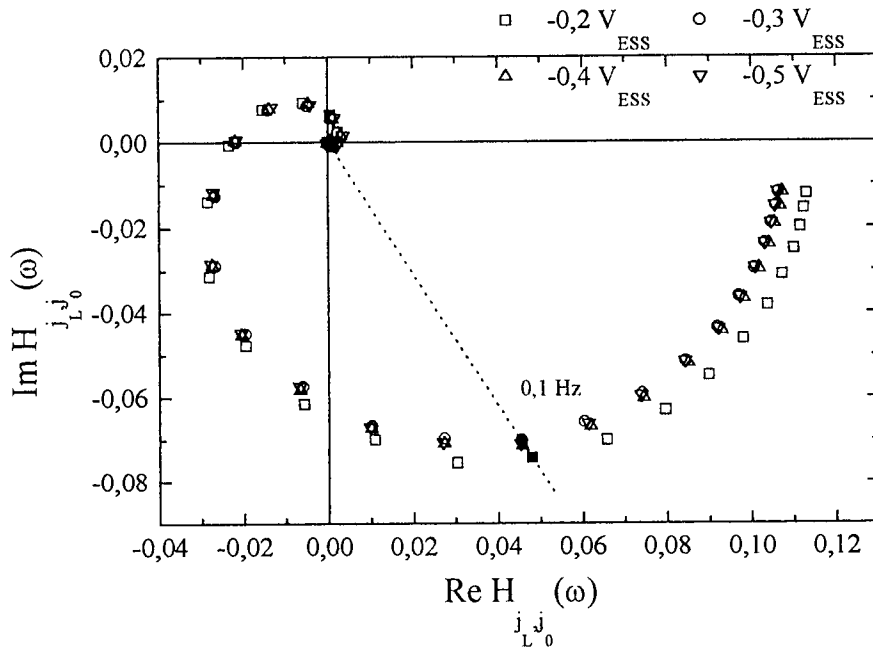


Fig. IV- 7: Se muestran en esta figura cuatro espectros correspondientes a una lámina de hierro paladiado de 215 μm de espesor, a 25°C. Cada espectro corresponde a un potencial de detección distinto.

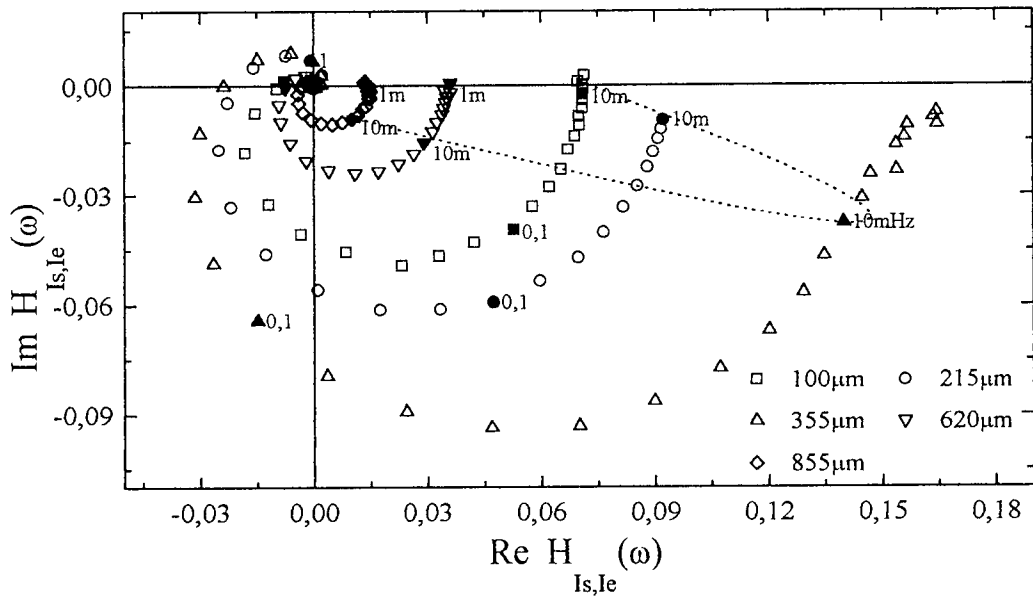


Fig. IV- 8 Espectros correspondientes a láminas de hierro paladiadas a 25°C para distintos espesores. El potencial de descarga es -1,75 V_{ESS}

IV.3.7. Influencia de la temperatura

La Fig. IV- 9 muestra los espectros obtenidos para un lámina de hierro paladiada de 355μm 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, como es de esperar.

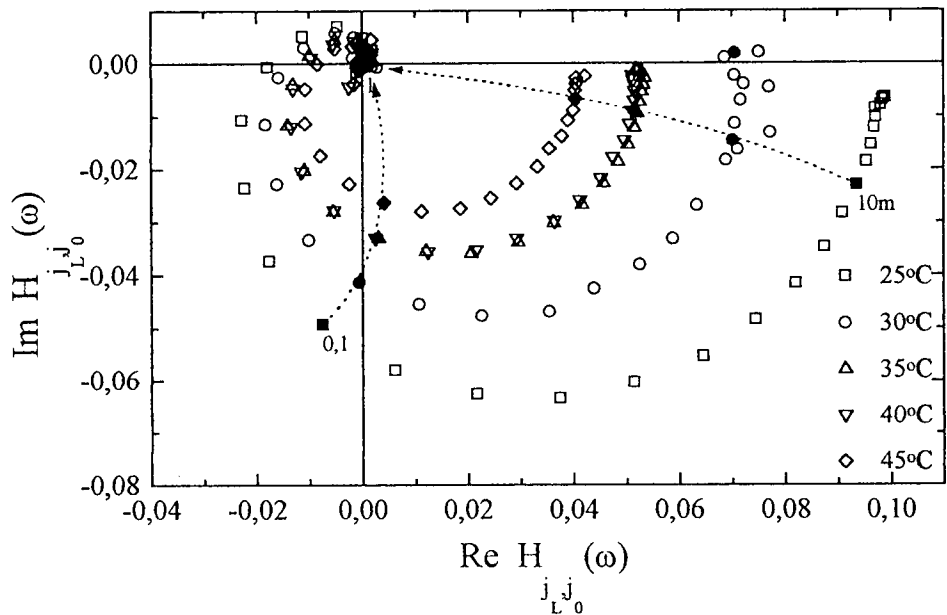


Fig. IV- 9: Espectros correspondientes a una lámina de hierro paladiada de 355μm para diferentes temperaturas. El potencial de descarga es de -1,800 V_{ESS}.

IV.3.8. Descarga en medio ácido

La Fig. IV- 10 muestra algunos espectros obtenidos para un lámina de hierro paladiada de 130μm de espesor a 25°C, usando como solución de descarga H₂SO₄ 0,1N.

La forma de los diagramas es la misma que la obtenida en medio básico (todos los espectros mostrados anteriormente), 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 ($j_i/-j_0$) 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.

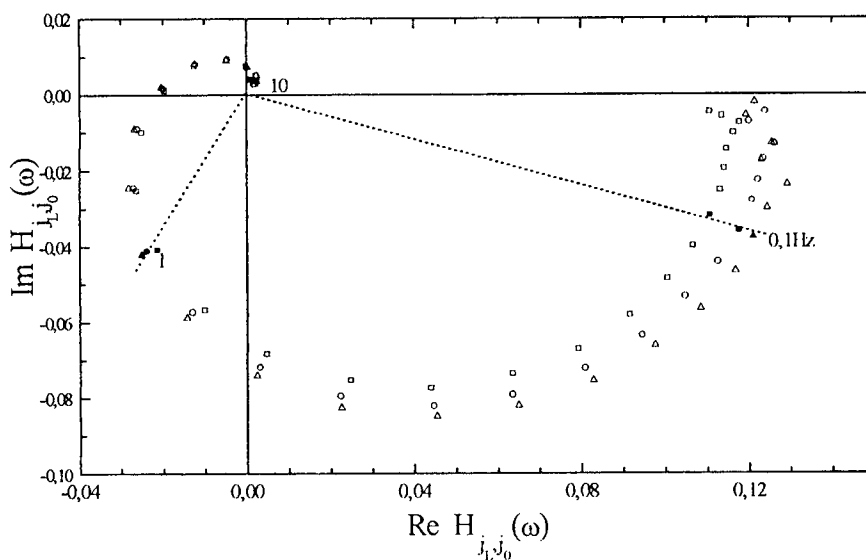


Fig. IV- 10: *Espectros correspondientes a descarga en medio ácido (0,1N H_2SO_4) en una lámina de hierro paladiada de 130 μm de espesor a 25°C.*

IV.4. Referencias

- (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. Paladio puro

En este Capítulo se mostrarán los resultados obtenidos sobre láminas de paladio puro. Se interpretarán estos últimos según el modelo de mezcla. En el presente estudio se han utilizado flujos de permeación bajos de manera de evitar la formación de la fase α' .

V.1 Detalle experimental

En las tablas siguientes se hace referencia a la mediciones realizadas sobre láminas de paladio. En la primera columna figura el nombre que se le dio al archivo, mientras que en las siguientes cinco se especifican para cada archivo la temperatura, potencial de carga, corriente de carga, potencial de detección, y corriente de detección respectivamente. Las tablas presentan además un encabezado con las soluciones electrolíticas de carga y de detección empleadas, como también el espesor de la probeta y la superficie que se encuentra en contacto con las soluciones electrolíticas.

La Tabla N°1 detalla los datos de mediciones realizadas sobre una lámina de paladio a la que se le realizó a su vez un depósito electroquímico de paladio. La Tabla N°2 corresponde a una lámina simple sin depósito de paladio, mientras que la Tabla N°3 hace referencia a experiencias donde la carga se realizó en medio ácido (H_2SO_4 0,1N). La Tabla N°4 hace referencia a mediciones realizadas en un intervalo de temperaturas que fue de 25 a 90 °C, a intervalos de 5 °C.

V.2 Sobre el balance entre la corriente de carga y detección

En la reseña bibliográfica de la sección 1.2.2 del *Capítulo I* se habló sobre el hecho experimental de que la corriente catódica es siempre ligeramente superior a la de detección. Esto sugiere que: (i) existe una pérdida lateral de hidrógeno, en la dirección perpendicular al espesor estudiado o (ii), hay reacciones en paralelo (la reducción del oxígeno y/o recombinación de hidrógeno) o una combinación de estos efectos como responsables de esta pequeña diferencia.

Tabla N° 1

0,1M NaOH/Pd/Pd/Pd/0,1M NaOH L= 25 μ m - S= 1cm ²					
Archivo	T (°C)	$E_c (V_{ESS})$	$j_o (\mu A cm^{-2})$	$E_d (V_{ESS})$	$j_L (\mu A cm^{-2})$
PdPd001	25	-1,600	-21,1	-0,200	10,9
PdPd002	“	“	-17,7	“	7,7
PdPd003	“	-1,700	-30,8	“	19
PdPd004	“	“	-17	“	6,7
PdPd005	“	-1,900	-103	“	75
PdPd006	“	“	-92	“	73
PdPd007	30	-1,750	-25	“	12
PdPd008	“	“	-22	“	7
PdPd009	“	-1,900	-110	“	48
PdPd010	35	“	-127	“	58
PdPd011	“	“	-129	“	58

Tabla N°2

0,1M NaOH/Pd/0,1M NaOH L= 25 μ m - S= 1cm ²					
Archivo	T (°C)	$E_c (V_{ESS})$	$j_o (\mu A cm^{-2})$	$E_d (V_{ESS})$	$j_L (\mu A cm^{-2})$
PdPd012	25	-1,750	-153	-0,200	135
PdPd013	“	-1,900	-491	“	412
PdPd014	“	-1,800	-180	“	163
PdPd015	“	“	-167	“	146
PdPd016	“	“	-167	“	146
PdPd017	“	-0,400	-17,2	“	6,2
PdPd018	“	-0,450	-31	“	19,2
PdPd019	“	-0,550	-78,1	“	62,9

Tabla N°3

0,1N H ₂ SO ₄ /Pd/0,1M NaOH L= 25 μ m - S= 1cm ²					
Archivo	T (°C)	$E_c (V_{ESS})$	$j_o (\mu A cm^{-2})$	$E_d (V_{ESS})$	$j_L (\mu A cm^{-2})$
PdPd020	25	-0,200	-86	-0,200	72
PdPd021	“	“	-33	“	30
PdPd022	“	-0,300	-93	“	87
PdPd023	“	-0,400	-200	“	190
PdPd024	“	-0,150	-11	“	8
PdPd025	“	-0,150	-10	“	7
PdPd026	“	-0,160	-6,32	“	3,16

Tabla N° 4

0,1M NaOH /Pd/0,1M NaOH L= 25 μm - S= 1cm ²					
<i>Archivo</i>	<i>T (°C)</i>	<i>E_c (V_{ESS})</i>	<i>j₀ ($\mu\text{A cm}^{-2}$)</i>	<i>E_d (V_{ESS})</i>	<i>j_L ($\mu\text{A cm}^{-2}$)</i>
<i>PdPd034</i>	30	-1,700	-147	-0,200	115
<i>PdPd035</i>	30	"	-63	"	48
<i>PdPd036</i>	40	"	-95	"	71,5
<i>PdPd037</i>	40	"	-104	"	83
<i>PdPd038</i>	50	"	-140	"	111
<i>PdPd039</i>	50	"	-139	"	114
<i>PdPd040</i>	60	"	-261	"	221
<i>PdPd041</i>	60	"	-291	"	252
<i>PdPd042</i>	70	"	-379	"	336
<i>PdPd043</i>	70	"	-375	"	337
<i>PdPd044</i>	80	"	-554	"	505
<i>PdPd045</i>	80	"	-503	"	457
<i>PdPd046</i>	90	"	-722	"	640
<i>PdPd047</i>	90	"	-690	"	642
<i>PdPd048</i>	55	"	-343	"	310
<i>PdPd049</i>	55	"	-320	"	287
<i>PdPd050</i>	65	"	-432	"	375
<i>PdPd051</i>	65	"	-447	"	402
<i>PdPd052</i>	75	"	-602	"	537
<i>PdPd053</i>	75	"	-549	"	492
<i>PdPd054</i>	85	"	-700	"	627
<i>PdPd055</i>	85	"	-598	"	540
<i>PdPd056</i>	25	"	-170	"	175
<i>PdPd057</i>	25	"	-106	"	89
<i>PdPd058</i>	35	"	-177	"	142
<i>PdPd059</i>	35	"	-172	"	140
<i>PdPd060</i>	45	"	-382	"	326
<i>PdPd061</i>	45	"	-316	"	269

La primera hipótesis puede ser descartada, dado que las experiencias de permeación suelen hacerse en láminas cuyo espesor es del orden de algunos μm . Por ejemplo, en una lámina típica de entre 25 y 50 μm , con una sección en estudio de 1 cm² el área perpendicular es igual a 9 10⁻³ y 1,8 10⁻² cm² respectivamente. Asumiendo la peor de

las condiciones se perdería sólo un 1 a 2 % del flujo total, valor inferior al observado de 6 al 15 %. Por otro lado, se puede descartar la corriente de reducción de oxígeno dado que en los trabajos donde se observa esta diferencia, las soluciones son desaereadas con gases inertes como N₂, Ar y en general el contraelectrodo es separado del electrodo de trabajo por medio de una membrana de vidrio fritado. La corriente límite de la reducción de oxígeno en aire suele ser del orden de 10 $\mu\text{A cm}^{-2}$ y puede ser reducida en dos órdenes de magnitud por estos métodos. Se concluye, finalmente que la causa de esta diferencia esta relacionada con la formación de hidrógeno gaseoso.

V.3 Modelización de la función de transferencia en láminas de paladio

En esta sección se discutirán ciertas aproximaciones del modelo de mezcla para interpretar los espectros de la función de transferencia en láminas de paladio. Se discute el modelo de flujo puro usado en la mayoría de los trabajos, a partir del de mezcla, y posteriormente se discute una alternativa del modelo de mezcla físicamente más realista.

V.3.1 El modelo de flujo

Si se considera que todo el hidrógeno que se produce de la reducción de los protones sobre la superficie de carga ingresa al metal, puede plantearse que las TF de las corrientes se relacionan con las TF de los flujos por medio de las integrales :

$$j_0(\omega) = -nF \int_S \tilde{J}(0, \omega) d\vec{S} \quad , \quad j_L(\omega) = nF \int_S \tilde{J}(L, \omega) d\vec{S}$$

Donde $j_0(\omega)$ y $j_L(\omega)$ representan a las corrientes de entrada y salida respectivamente, S es la superficie de contacto metal electrolito (se considera la misma tanto para la carga como para la detección), n es el número de electrones intercambiados en las reacciones de reducción y oxidación, mientras que F es la constante de Faraday.

Si además se acepta que los flujos son normales a la superficies puede hallarse que la función de transferencia experimental, resulta igual a la función de transferencia del modelo de flujo ($H_{j_L, j_0}(\omega) = H_J(\omega)$).

En cuanto a la condición de contorno en la salida ($x=L$) se propone una concentración nula o una constante de campo infinita. De este modo, considerando el transporte de hidrógeno por difusión (ley de Fick), la función de transferencia experimental resultará descripta por la ec. II-8.

Como se mencionó en el Capítulo II, la función de transferencia de flujo tiende a uno en el límite de bajas frecuencias. Sin embargo, los espectros experimentales no satisfacen este requisito; de ordinario en el límite bajas frecuencias tienden a 0,8 aproximadamente; por esta razón se acompañará a la función de transferencia de flujo con una constante de escala “E”. Este parámetro permitirá de este modo reducir los módulos de la función de transferencia teóricos para cada frecuencia. Resumiendo, el modelo más simple que puede plantearse para interpretar y ajustar los espectros correspondientes a láminas de paladio, estaría dado por la siguiente ecuación :

$$H_{j_L, j_0}(\omega) = E H_J(\omega) = E \frac{1}{\cosh(\alpha L)}, \quad \alpha = \sqrt{\frac{i\omega}{D}}$$

ec.V- 1

La inclusión del factor de escala asociado a una disminución experimental del módulo de la función de transferencia está relacionado al hecho antes mencionado de la formación de hidrógeno gaseoso en la superficie de carga. En otras palabras existe alguna cantidad de hidrógeno que se forma sobre esta superficie que, en lugar de ingresar al metal, emerge como hidrógeno gaseoso. Esto ocasionará, como ya se advirtió, que la corriente de carga sea algo superior a la de detección (ver tablas de 1 a 4). Esta función de transferencia es la equivalente a la propuesta en la bibliografía⁽¹⁾⁻⁽³⁾ (condición de contorno de flujo constante a la entrada).

Con este modelo se generó un programa de ajuste por cuadrados mínimos no lineales (Apéndice) en lenguaje QB. Se trabajó en este lenguaje por su disponibilidad gráfica, lo que permite ver, en cada iteración, como el diagrama de Nyquist teórico tiende al experimental, a medida que los parámetros de ajuste varían. Esto tiene la ventaja de que permite detener y volver a correr un ajuste si éste toma valores inadecuados, pudiéndose así rápidamente conocer los valores iniciales óptimos para lanzarlo de nuevo. Por el contrario este lenguaje presenta la desventaja de no operar con números complejos, por lo que debe separarse en partes real e imaginaria la ec.V- 1. A continuación se muestran estas expresiones:

$$\text{Re}H(\omega) = E \frac{\cosh(\sqrt{\frac{\omega}{2D}}L) \cos(\sqrt{\frac{\omega}{2D}}L)}{\left[\cosh(\sqrt{\frac{\omega}{2D}}L) \cos(\sqrt{\frac{\omega}{2D}}L) \right]^2 + \left[\sinh(\sqrt{\frac{\omega}{2D}}L) \sin(\sqrt{\frac{\omega}{2D}}L) \right]^2}$$

$$\text{Im}H(\omega) = E \frac{-\sinh(\sqrt{\frac{\omega}{2D}}L) \sin(\sqrt{\frac{\omega}{2D}}L)}{\left[\cosh(\sqrt{\frac{\omega}{2D}}L) \cos(\sqrt{\frac{\omega}{2D}}L) \right]^2 + \left[\sinh(\sqrt{\frac{\omega}{2D}}L) \sin(\sqrt{\frac{\omega}{2D}}L) \right]^2}$$

En la Fig.V- 1 puede observarse un ajuste característico. Se observa el diagrama experimental (círculos) y teórico ajustado (cuadrados). Los parámetros que surgen del ajuste son el coeficiente de difusión de hidrógeno en paladio $D_{H/Pd} = 9,53 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ y el factor de escala $E = 0,835$. Los ajustes son muy buenos en comparación a los obtenidos en hierro puro. Esto esta asociado al hecho que los diagramas experimentales suelen ser mucho más grandes que el ruido electroquímico ,existiendo muy poca dispersión. Esto se advierte en las corrientes de carga y detección del estado estacionario que son del mismo orden, una propiedad muy particular del paladio, ausente por completo en láminas de hierro.

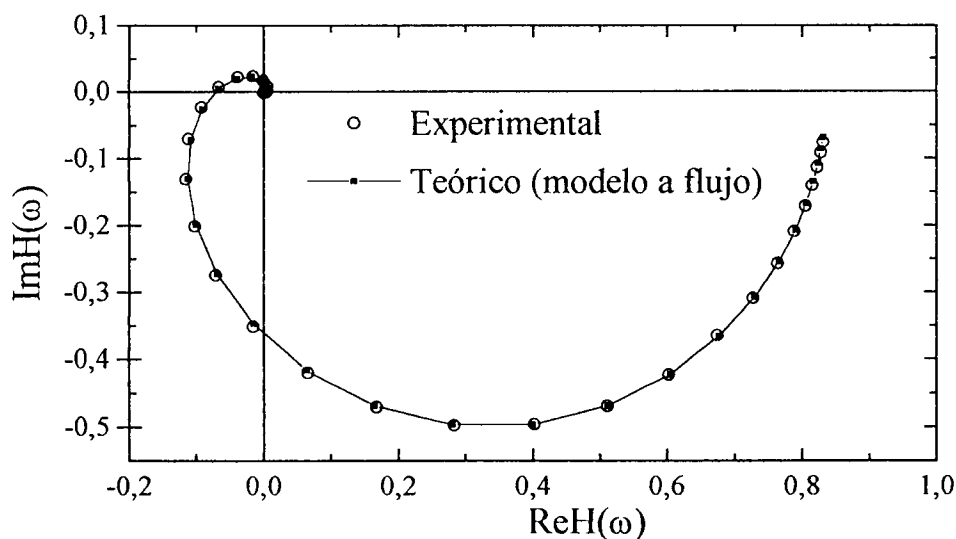


Fig.V- 1: Diagrama de Nyquist experimental y teórico del modelo de flujo correspondiente a una lámina de paladio de 25 μm de espesor a una temperatura de 60°C (para más detalles ver tabla N°4 los datos correspondientes al archivo PdPd041). $D = 9,530 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. $E = 0,835$.

En las tablas N^{os} 5, 6, 7, y 8 se dan para cada espectro tomado, el coeficiente de difusión y el factor de escala que surgió del ajuste. La Tabla N^o 5 se corresponde con el conjunto de medidas de la Tabla N^o 1; la N^o 6 se corresponde con la N^o 2 y así sucesivamente.

V.3.1.1 Alcances y limitaciones del modelo de flujo

Se comenzará analizando los resultados recién volcados, comenzando con el grupo de experiencias de las Tablas N^{os} 4 y 8. Este grupo se diseñó con el propósito de estudiar la dependencia con la temperatura del coeficiente de difusión del hidrógeno en paladio. Como puede observarse en esta tabla se tomaron espectros barriendo un intervalo de temperaturas de 25 a 90°C, cada 5°C. Para cada valor de temperatura se midieron dos espectros, conformando de este modo un conjunto de veintiocho experiencias. Las soluciones electrolíticas fueron para carga y detección NaOH 0,1M mientras que el espesor de lámina de paladio fue de 25 µm.

Como es sabido, el coeficiente de difusión debe aumentar con la temperatura (proceso térmicamente activado) :

$$D=D_0 \exp(-Q/RT)$$

las constantes D_0 y Q son el factor preexponencial o “factor de frecuencia” y la “energía de activación” respectivamente.

En la Fig.V- 2 se aprecia la evolución con la temperatura del coeficiente de difusión obtenido por ajuste de cuadrados mínimos no lineales, empleando el modelo de flujo a partir del grupo de experiencias de la tabla N^o 4 (cuadrados huecos), mientras que la línea punteada muestra la curva de Arrhenius ajustada a partir de estas experiencias.

Este ajuste es de muy buena calidad como se refleja en los errores del factor de frecuencia y la energía de activación, recuérdese que en esta curva se han volcado veintiocho experiencias, siendo cada punto doble. En la Fig.V- 3 se muestra un gráfico de Arrhenius de estos mismos resultados ($\ln D = \ln D_0 - Q/RT$).

A partir del modelo de flujo se predice un coeficiente de difusión de hidrógeno en paladio igual a :

$$D=(2,90\pm0,06) \cdot 10^{-7} \exp(-(22,238\pm0,058) \text{ kJ mol}^{-1}/RT) \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$$

Tabla N°5

<i>Archivo</i>	<i>D (m² s⁻¹)</i>	<i>ΔD/D(%)</i>	<i>E</i>	<i>ΔE/E(%)</i>
<i>PdPd001</i>	<i>2,359 10⁻¹¹</i>	<i>0,41</i>	<i>0,777</i>	<i>1</i>
<i>PdPd002</i>	<i>2,291 10⁻¹¹</i>	<i>0,41</i>	<i>0,753</i>	<i>“</i>
<i>PdPd003</i>	<i>2,603 10⁻¹¹</i>	<i>0,41</i>	<i>0,762</i>	<i>“</i>
<i>PdPd004</i>	<i>2,361 10⁻¹¹</i>	<i>0,41</i>	<i>0,715</i>	<i>“</i>
<i>PdPd005</i>	<i>3,239 10⁻¹¹</i>	<i>0,41</i>	<i>0,635</i>	<i>“</i>
<i>PdPd006</i>	<i>3,213 10⁻¹¹</i>	<i>0,41</i>	<i>0,615</i>	<i>“</i>
<i>PdPd007</i>	<i>3,117 10⁻¹¹</i>	<i>0,41</i>	<i>0,555</i>	<i>“</i>
<i>PdPd008</i>	<i>2,950 10⁻¹¹</i>	<i>0,42</i>	<i>0,366</i>	<i>“</i>
<i>PdPd009</i>	<i>3,627 10⁻¹¹</i>	<i>0,41</i>	<i>0,315</i>	<i>“</i>
<i>PdPd010</i>	<i>4,111 10⁻¹¹</i>	<i>0,41</i>	<i>0,300</i>	<i>“</i>
<i>PdPd011</i>	<i>4,118 10⁻¹¹</i>	<i>0,42</i>	<i>0,293</i>	<i>“</i>

Tabla N°6

<i>Archivo</i>	<i>D (m² s⁻¹)</i>	<i>ΔD/D(%)</i>	<i>E</i>	<i>ΔE/E(%)</i>
<i>PdPd012</i>	<i>2,714 10⁻¹¹</i>	<i>0,40</i>	<i>0,871</i>	<i>1</i>
<i>PdPd013</i>	<i>3,051 10⁻¹¹</i>	<i>“</i>	<i>0,739</i>	<i>“</i>
<i>PdPd014</i>	<i>2,742 10⁻¹¹</i>	<i>“</i>	<i>0,762</i>	<i>“</i>
<i>PdPd015</i>	<i>2,731 10⁻¹¹</i>	<i>“</i>	<i>0,768</i>	<i>“</i>
<i>PdPd016</i>	<i>2,278 10⁻¹¹</i>	<i>0,41</i>	<i>0,899</i>	<i>“</i>
<i>PdPd017</i>	<i>1,961 10⁻¹¹</i>	<i>0,40</i>	<i>0,871</i>	<i>“</i>
<i>PdPd018</i>	<i>2,494 10⁻¹¹</i>	<i>“</i>	<i>0,896</i>	<i>“</i>
<i>PdPd019</i>	<i>3,240 10⁻¹¹</i>	<i>“</i>	<i>0,916</i>	<i>“</i>

Tabla N°7

<i>Archivo</i>	<i>D (m² s⁻¹)</i>	<i>ΔD/D(%)</i>	<i>E</i>	<i>ΔE/E(%)</i>
<i>PdPd020</i>	<i>3,241 10⁻¹¹</i>	<i>0,40</i>	<i>0,9354</i>	<i>1</i>
<i>PdPd021</i>	<i>2,933 10⁻¹¹</i>	<i>0,41</i>	<i>0,902</i>	<i>“</i>
<i>PdPd022</i>	<i>3,623 10⁻¹¹</i>	<i>“</i>	<i>0,9172</i>	<i>“</i>
<i>PdPd023</i>	<i>3,970 10⁻¹¹</i>	<i>0,40</i>	<i>0,898</i>	<i>“</i>
<i>PdPd024</i>	<i>2,220 10⁻¹¹</i>	<i>0,41</i>	<i>0,840</i>	<i>“</i>
<i>PdPd025</i>	<i>2,176 10⁻¹¹</i>	<i>0,40</i>	<i>0,808</i>	<i>“</i>
<i>PdPd026</i>	<i>1,814 10⁻¹¹</i>	<i>0,41</i>	<i>0,665</i>	<i>“</i>

Tabla N°8

<i>Archivo</i>	<i>T (°C)</i>	<i>D (m² s⁻¹)</i>	<i>ΔD/D(%)</i>	<i>E</i>	<i>ΔE/E(%)</i>
<i>PdPd056</i>	25	<i>3,657 10⁻¹¹</i>	<i>0,41</i>	<i>0,842</i>	<i>1</i>
<i>PdPd057</i>	25	<i>3,631 10⁻¹¹</i>	<i>0,40</i>	<i>0,818</i>	<i>“</i>
<i>PdPd034</i>	30	<i>4,290 10⁻¹¹</i>	<i>0,40</i>	<i>0,832</i>	<i>“</i>
<i>PdPd035</i>	30	<i>4,247 10⁻¹¹</i>	<i>“</i>	<i>0,831</i>	<i>“</i>
<i>PdPd058</i>	35	<i>4,871 10⁻¹¹</i>	<i>“</i>	<i>0,796</i>	<i>“</i>
<i>PdPd059</i>	35	<i>4,909 10⁻¹¹</i>	<i>“</i>	<i>0,793</i>	<i>“</i>
<i>PdPd036</i>	40	<i>5,607 10⁻¹¹</i>	<i>“</i>	<i>0,850</i>	<i>“</i>
<i>PdPd037</i>	40	<i>5,617 10⁻¹¹</i>	<i>“</i>	<i>0,858</i>	<i>“</i>
<i>PdPd060</i>	45	<i>6,457 10⁻¹¹</i>	<i>“</i>	<i>0,813</i>	<i>“</i>
<i>PdPd061</i>	45	<i>6,479 10⁻¹¹</i>	<i>“</i>	<i>0,807</i>	<i>“</i>
<i>PdPd038</i>	50	<i>7,355 10⁻¹¹</i>	<i>“</i>	<i>0,855</i>	<i>“</i>
<i>PdPd039</i>	50	<i>7,383 10⁻¹¹</i>	<i>“</i>	<i>0,847</i>	<i>“</i>
<i>PdPd048</i>	55	<i>8,413 10⁻¹¹</i>	<i>“</i>	<i>0,820</i>	<i>“</i>
<i>PdPd049</i>	55	<i>8,377 10⁻¹¹</i>	<i>“</i>	<i>0,811</i>	<i>“</i>
<i>PdPd040</i>	60	<i>9,460 10⁻¹¹</i>	<i>“</i>	<i>0,827</i>	<i>“</i>
<i>PdPd041</i>	60	<i>9,530 10⁻¹¹</i>	<i>“</i>	<i>0,835</i>	<i>“</i>
<i>PdPd050</i>	65	<i>1,068 10⁻¹⁰</i>	<i>“</i>	<i>0,818</i>	<i>“</i>
<i>PdPd051</i>	65	<i>1,071 10⁻¹⁰</i>	<i>“</i>	<i>0,815</i>	<i>“</i>
<i>PdPd042</i>	70	<i>1,199 10⁻¹⁰</i>	<i>“</i>	<i>0,839</i>	<i>“</i>
<i>PdPd043</i>	70	<i>1,20 10⁻¹⁰</i>	<i>“</i>	<i>0,839</i>	<i>“</i>
<i>PdPd052</i>	75	<i>1,340 10⁻¹⁰</i>	<i>“</i>	<i>0,835</i>	<i>“</i>
<i>PdPd053</i>	75	<i>1,343 10⁻¹⁰</i>	<i>“</i>	<i>0,836</i>	<i>“</i>
<i>PdPd044</i>	80	<i>1,491 10⁻¹⁰</i>	<i>“</i>	<i>0,855</i>	<i>“</i>
<i>PdPd045</i>	80	<i>1,495 10⁻¹⁰</i>	<i>“</i>	<i>0,857</i>	<i>“</i>
<i>PdPd054</i>	85	<i>1,646 10⁻¹⁰</i>	<i>“</i>	<i>0,867</i>	<i>“</i>
<i>PdPd055</i>	85	<i>1,654 10⁻¹⁰</i>	<i>“</i>	<i>0,868</i>	<i>“</i>
<i>PdPd046</i>	90	<i>1,825 10⁻¹⁰</i>	<i>“</i>	<i>0,859</i>	<i>“</i>
<i>PdPd047</i>	90	<i>1,840 10⁻¹⁰</i>	<i>“</i>	<i>0,852</i>	<i>“</i>

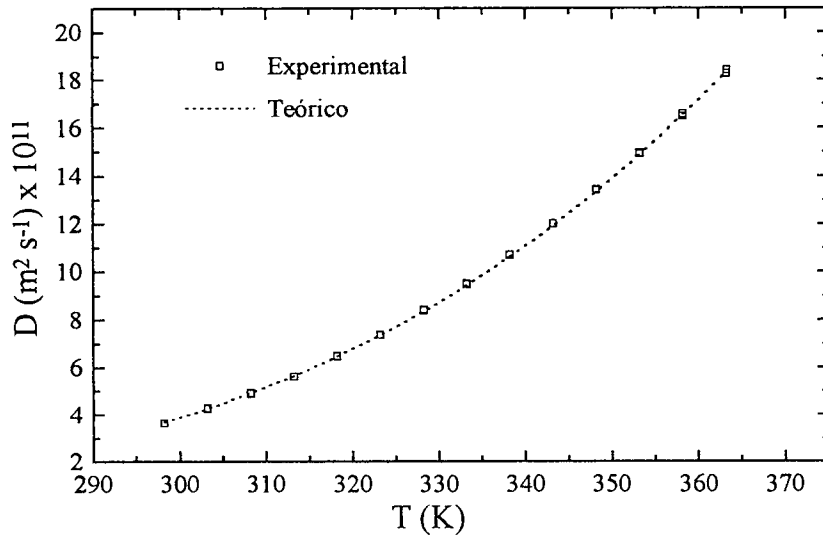


Fig.V- 2: Variación del coeficiente de difusión de hidrógeno en paladio con la temperatura [$D=D_0 \exp(-Q/RT)$]. La línea a puntos corresponde al valor teórico ajustado, los cuadrados huecos corresponden a los coeficientes de difusión ajustados a partir de las experiencias de la tabla N°4 empleando el modelo de flujo ($D_0=(2,90\pm0,06) 10^7 \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, $Q=(22,378\pm0,058) \text{ kJ mol}^{-1}$).

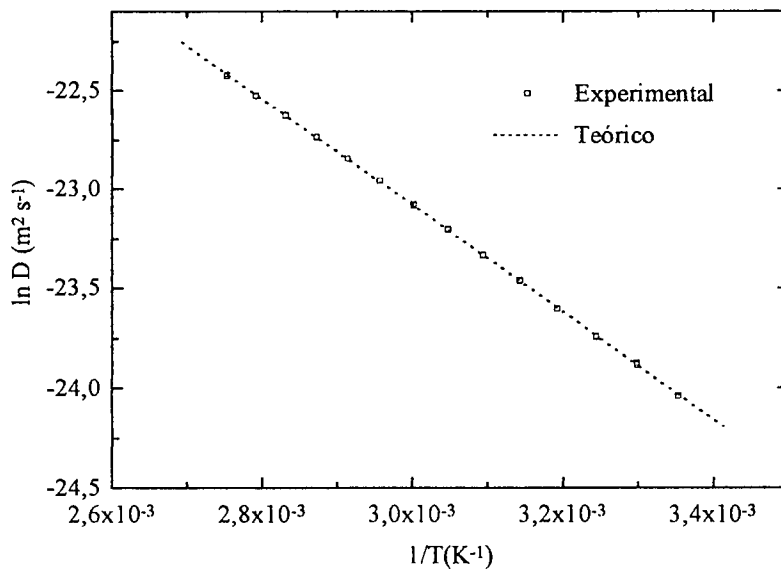


Fig.V- 3: $\ln D$ en función de $1/T$, la recta a trazos corresponde el valor teórico ajustado, los cuadros negros corresponde a los valores del coeficiente de difusión ajustados por el modelo de flujo.

El valor de D a 23°C, predicho por esta ecuación es de $3,47 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ que es igual al obtenido por Early ⁽³⁾ $(3,4 \pm 0,2) \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ a partir de saltos galvanostáticos en los transitorios sucesivos. Esto muestra que nuestros resultados son equivalentes a los obtenidos por este autor.

El modelo de flujo puro permite obtener por medio de un ajuste dos parámetros el coeficiente de difusión (D) y el factor de escala (E). Este último debe agregarse a fin de dar cuenta de la diferencia existente entre los módulos de la función de transferencia experimental y teórica, siendo un factor empírico. Este puede ser interpretado por el modelo de mezcla teniendo en cuenta la función de transferencia de flujo deducida a partir del modelo de mezcla :

$$H_{j_L, j_0}(\omega) = H_{J_L, J_0}(\omega) \times k_I = H_J(\omega) \times k_I$$

ec.V- 2

donde $E = k_I$. Con esto la formación de hidrógeno gaseoso debería sólo ser debido a la

reacción de Heyrovsky ($k_I = 1 - \frac{2j_H^{ee}\alpha_H}{j_H^{ee}\alpha_H + j_V^{ee}\alpha_V}$).

Para que sea válida la ecuación ec.V- 2 debe ser la parte real e imaginaria de $k_c H_J(\omega)$ mucho menor que la parte real e imaginaria de $H_c(\omega)$ (al menos tres órdenes de magnitud, necesarios para estar dentro del error experimental). Los valores de k_I obtenidos en nuestras experiencias varían entre 0,80 y 0,90. Considerando que $\alpha_H \approx \alpha_V$ y que $j_0^{ee} = j_H^{ee} + j_V^{ee}$; teniendo en cuenta la expresión de k_I se llega a que j_H^{ee}/j_0^{ee} varía entre 0,05 y 0,10. Este relación nos permite calcular el valor de k_c mínimo (para lo cual se debe suponer que la reacción de Tafel esta inhibida) con lo que, a partir de la expresión de k_c (capítulo III ec.III 23) debe ser :

$$k_c = -(k_I + 1) \frac{j_H^{ee}}{F c_0^{ee}} = (k_I + 1) \frac{D}{L} \frac{j_H^{ee}}{j_0^{ee}}$$

ec.V- 3

teniendo en cuenta que en estado estacionario $j_0^{ee} = F D c_0^{ee} / L$.

Para todas las temperaturas medidas la relación j_H^{ee}/j_0^{ee} puede ser calculada de los datos experimentales j_0^{ee} y j_L^{ee} teniendo en cuenta que $j_H^{ee} = (j_0^{ee} + j_L^{ee})/2$, a partir de los datos

experimentales que se muestran en la tabla N° 4. Por otro lado $\lim_{\omega \rightarrow 0} H_J(\omega)/H_C(\omega) = L/D$, por lo tanto en el límite de bajas frecuencias teniendo en cuenta los valores listados en la tabla N° 4 :

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} k_c \frac{H_J(\omega)}{H_C(\omega)} = (k_I + 1) \frac{j_H^{ee}}{j_0^{ee}} > 0,08$$

ec.V- 4

O sea, la condición para la validez del modelo, de que tanto la parte real como la imaginaria de $k_c H_J(\omega)$ debe ser tres órdenes de magnitud más pequeña que las correspondientes a $H_C(\omega)$, no se cumple a bajas frecuencias.

Este es un problema del desarrollo de modelos para la interpretación de las funciones de transferencia a partir de la linealización de las ecuaciones que lo describen. La linealización simplifica las relaciones a costa de una pérdida de información. Por esto, es importante confrontar los parámetros de ajuste con modelos o la información obtenida por otros medios. Esto no siempre resulta posible.

V.3.2 Interpretación de los espectros bajo el modelo de mezcla

El modelo de flujo puro permite obtener por medio de un ajuste dos parámetros el coeficiente de difusión (D) y el factor de escala (E). Este último debe agregarse a fin de dar cuenta de la diferencia existente entre los módulos de la función de transferencia experimental y teórica siendo, un factor empírico. Bajo el modelo de mezcla esto no resulta necesario. Si la reacción de Heyrovsky está inhibida, la constante k_I de modelo de mezcla tiende a la unidad, con lo que la función de transferencia resultante se transforma:

$$H_{j_L, j_0}(\omega) = \frac{H_c(\omega) H_J(\omega)}{k_c H_J(\omega) + H_c(\omega)} = \left(\frac{H_V(\omega)}{k_c + H_V(\omega)} \right) H_J(\omega)$$

ec.V- 5

donde a la expresión entre paréntesis se la puede tomar como un factor de escala complejo. En este caso k_c sólo depende de la reacción de recombinación química (Tafel) (capítulo III, ec.III 23, $j_H^{ee} = 0$):

$$k_c = 2 k_T K_{eq}^2 c_0^{ee}$$

ec.V- 6

En la deducción de la función de transferencia del modelo de mezcla no se hace ninguna referencia a la condición de contorno en la superficie de detección. Vale decir, las funciones de transferencia de flujo y concentración involucradas en esta expresión pueden corresponder a una constante de campo de valor arbitrario. Nuevamente se asumirá que para láminas de paladio corresponde una constante de campo infinita, o que la concentración sobre esta cara es nula. De este modo, teniendo en cuenta las expresiones halladas para $H_c(\omega)$ y $H_J(\omega)$ correspondiente a una constante de campo infinita en el Capítulo II se tiene que :

$$H_{j_L, j_0}(\omega) = \frac{D\alpha}{k_c \sinh(\alpha L) + D\alpha \cosh(\alpha L)}, \quad \alpha = \sqrt{\frac{i\omega}{D}}$$

ec.V- 7

Esta expresión fue llevada a un programa de ajustes por cuadrados mínimos no lineales. A continuación se dan las correspondientes expresiones para su parte real e imaginaria :

$$\begin{aligned} \delta &= \sqrt{\frac{\omega}{2D}} \\ A &= k_c \sinh(\delta L) \cos(\delta L) + D\delta [\cosh(\delta L) \cos(\delta L) - \sinh(\delta L) \sin(\delta L)] \\ B &= k_c \cosh(\delta L) \sin(\delta L) + D\delta [\cosh(\delta L) \cos(\delta L) + \sinh(\delta L) \sin(\delta L)] \\ \text{Re } H_{j_L, j_0}(\omega) &= \frac{D\delta(A+B)}{A^2+B^2} \\ \text{Im } H_{j_L, j_0}(\omega) &= \frac{D\delta(A-B)}{A^2+B^2} \end{aligned}$$

En la Fig.V- 4 puede observarse un ajuste característico, el diagrama experimental (círculos) y teórico ajustado (cuadrados). Los parámetros que surgen del ajuste son el coeficiente de difusión de hidrógeno en paladio $D=9,58 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ y el factor $k_c=7,0 \cdot 10^{-5} \text{ cm s}^{-1}$.

En la Tabla N° 9 pueden observarse los valores de D y k_c que surgen al ajustar los espectros correspondientes a la Tabla N° 4, grupo de experiencias donde se varió la temperatura.

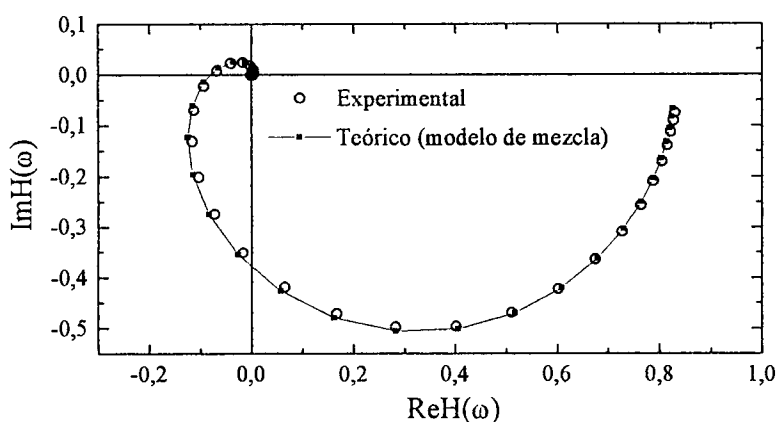


Fig.V- 4: Diagrama de Nyquist experimental y teórico del modelo de mezcla correspondiente a una lámina de paladio de 25 μm de espesor a una temperatura de 60°C (para más detalles ver tabla N° 4 los datos correspondientes al archivo PdPd041).

En la Fig.V- 5 se muestra la evolución del coeficiente de difusión con la temperatura; los cuadrados muestran los resultados que arroja el modelo de mezcla, mientras que en triángulos se observa el mismo comportamiento predicho por el modelo de flujo. Como puede apreciarse el modelo de flujo predice un coeficiente de difusión algo superior al obtenido por el modelo de mezcla, esta diferencia parece aumentar conforme aumenta la temperatura. Las líneas punteadas corresponden a ajustes empleando la ley de Arrhenius para cada modelo. Puede apreciarse que ambos modelos cumplen esta ley.

En la Fig.V- 6 se observa este mismo comportamiento pero expresando el logaritmo natural del coeficiente de difusión en función de la inversa de la temperatura. El coeficiente de difusión en función de la temperatura viene descrito por la ecuación :

$$D=(3,08\pm0,05) \cdot 10^{-7} \exp\left(-\frac{(22,690\pm0,100) \text{ kJ mol}^{-1}}{RT}\right) \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$$

Los valores de D_0 y Q están en excelente concordancia con los obtenidos por el efecto Gorsky (4).

$$D=(2,5\pm0,5) \cdot 10^{-7} \exp\left(-\frac{(21,80\pm0,58) \text{ kJ mol}^{-1}}{RT}\right) \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$$

Tabla N°9

<i>Archivo</i>	<i>T (°C)</i>	<i>D (m² s⁻¹)</i>	<i>ΔD/D (%)</i>	<i>k_e (cm s⁻¹)</i>	<i>Δk_e / k_e (%)</i>
<i>PdPd056</i>	25	<i>3,311 10⁻¹¹</i>	<i>0,23</i>	<i>2,791 10⁻⁵</i>	<i>3,94</i>
<i>PdPd057</i>	25	<i>3,237 10⁻¹¹</i>	<i>0,13</i>	<i>3,002 10⁻⁵</i>	<i>2,03</i>
<i>PdPd034</i>	30	<i>3,855 10⁻¹¹</i>	<i>0,18</i>	<i>3,213 10⁻⁵</i>	<i>2,65</i>
<i>PdPd035</i>	30	<i>3,816 10⁻¹¹</i>	<i>0,14</i>	<i>3,335 10⁻⁵</i>	<i>2,04</i>
<i>PdPd058</i>	35	<i>4,273 10⁻¹¹</i>	<i>0,11</i>	<i>4,558 10⁻⁵</i>	<i>1,42</i>
<i>PdPd059</i>	35	<i>4,297 10⁻¹¹</i>	<i>0,11</i>	<i>4,686 10⁻⁵</i>	<i>1,41</i>
<i>PdPd036</i>	40	<i>5,103 10⁻¹¹</i>	<i>0,13</i>	<i>3,724 10⁻⁵</i>	<i>2,40</i>
<i>PdPd037</i>	40	<i>5,139 10⁻¹¹</i>	<i>0,13</i>	<i>3,490 10⁻⁵</i>	<i>2,31</i>
<i>PdPd060</i>	45	<i>5,730 10⁻¹¹</i>	<i>0,13</i>	<i>5,480 10⁻⁵</i>	<i>1,91</i>
<i>PdPd061</i>	45	<i>5,727 10⁻¹¹</i>	<i>0,11</i>	<i>5,727 10⁻⁵</i>	<i>1,66</i>
<i>PdPd038</i>	50	<i>6,714 10⁻¹¹</i>	<i>0,13</i>	<i>4,680 10⁻⁵</i>	<i>2,05</i>
<i>PdPd039</i>	50	<i>6,703 10⁻¹¹</i>	<i>0,12</i>	<i>4,990 10⁻⁵</i>	<i>1,87</i>
<i>PdPd048</i>	55	<i>7,486 10⁻¹¹</i>	<i>0,13</i>	<i>6,940 10⁻⁵</i>	<i>1,79</i>
<i>PdPd049</i>	55	<i>7,427 10⁻¹¹</i>	<i>0,13</i>	<i>7,140 10⁻⁵</i>	<i>1,76</i>
<i>PdPd040</i>	60	<i>8,476 10⁻¹¹</i>	<i>0,17</i>	<i>7,294 10⁻⁵</i>	<i>2,41</i>
<i>PdPd041</i>	60	<i>8,582 10⁻¹¹</i>	<i>0,12</i>	<i>6,999 10⁻⁵</i>	<i>1,78</i>
<i>PdPd050</i>	65	<i>9,514 10⁻¹¹</i>	<i>0,13</i>	<i>8,709 10⁻⁵</i>	<i>1,69</i>
<i>PdPd051</i>	65	<i>9,520 10⁻¹¹</i>	<i>0,13</i>	<i>8,947 10⁻⁵</i>	<i>1,72</i>
<i>PdPd042</i>	70	<i>1,084 10⁻¹⁰</i>	<i>0,13</i>	<i>8,565 10⁻⁵</i>	<i>2,00</i>
<i>PdPd043</i>	70	<i>1,084 10⁻¹⁰</i>	<i>0,13</i>	<i>8,569 10⁻⁵</i>	<i>1,92</i>
<i>PdPd052</i>	75	<i>1,206 10⁻¹⁰</i>	<i>0,12</i>	<i>9,855 10⁻⁵</i>	<i>1,84</i>
<i>PdPd053</i>	75	<i>1,212 10⁻¹⁰</i>	<i>0,12</i>	<i>9,838 10⁻⁵</i>	<i>1,99</i>
<i>PdPd044</i>	80	<i>1,361 10⁻¹⁰</i>	<i>0,12</i>	<i>9,472 10⁻⁵</i>	<i>2,05</i>
<i>PdPd045</i>	80	<i>1,366 10⁻¹⁰</i>	<i>0,12</i>	<i>9,485 10⁻⁵</i>	<i>2,07</i>
<i>PdPd054</i>	85	<i>1,515 10⁻¹⁰</i>	<i>0,091</i>	<i>9,553 10⁻⁵</i>	<i>1,70</i>
<i>PdPd055</i>	85	<i>1,526 10⁻¹⁰</i>	<i>0,089</i>	<i>9,568 10⁻⁵</i>	<i>1,76</i>
<i>PdPd046</i>	90	<i>1,671 10⁻¹⁰</i>	<i>0,11</i>	<i>1,161 10⁻⁴</i>	<i>2,27</i>
<i>PdPd047</i>	90	<i>1,681 10⁻¹⁰</i>	<i>0,12</i>	<i>1,201 10⁻⁴</i>	<i>2,64</i>

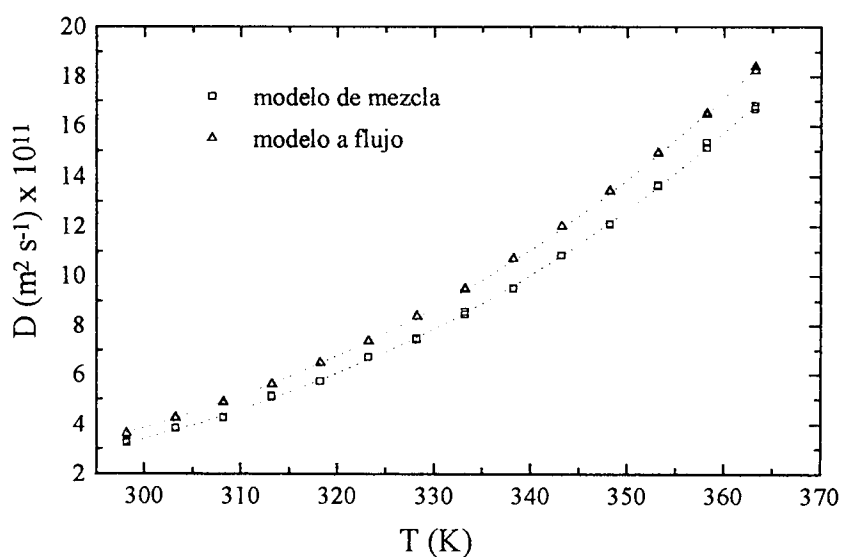


Fig.V- 5: Evolución del coeficiente de difusión de hidrógeno en paladio con la temperatura. Los cuadrados muestran el comportamiento predicho por el modelo de mezcla, mientras que los triángulos el comportamiento predicho por el modelo de flujo.

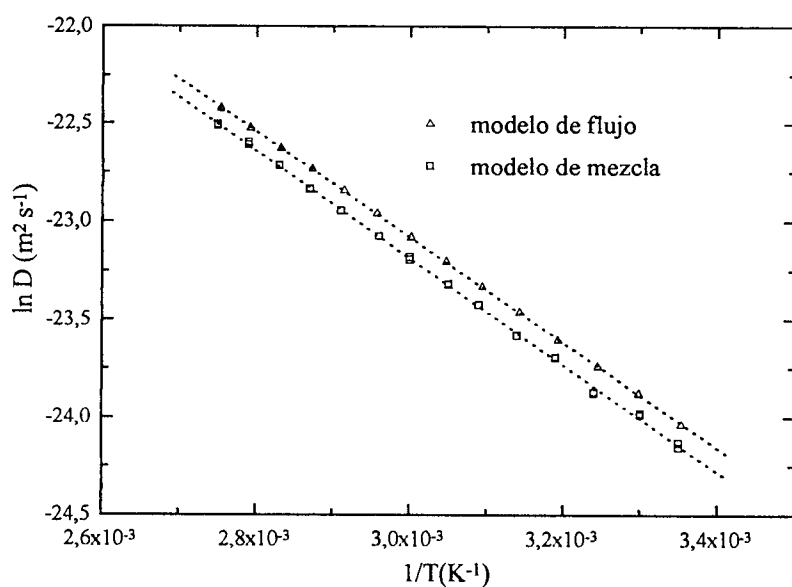


Fig.V- 6 : Evolución del logaritmo natural del coeficiente de difusión de hidrógeno en paladio con la inversa de la temperatura. Los cuadrados muestran el comportamiento predicho por el modelo de mezcla, mientras que los triángulos el predicho por el modelo de flujo.

Por otro lado, en este caso, se conoce el valor del flujo de la reacción de Tafel en estado estacionario, que puede ser relacionado con la constante k_c del siguiente modo :

$$FJ_T = -j_0^{ee} - j_L^{ee} = Fk_T K_{eq}^2 c_{ss}^2 = -\frac{k_c L j_0^{ee}}{2D}$$

ec.V- 8

En la Fig.V- 7 se muestra la relación entre el cálculo $-\frac{k_c L j_0^{ee}}{2D}$ vs $-j_0^{ee} - j_L^{ee}$ para cada experiencia teniendo en cuenta el valor de k_c y D obtenido de los ajustes con la ec.V- 7.

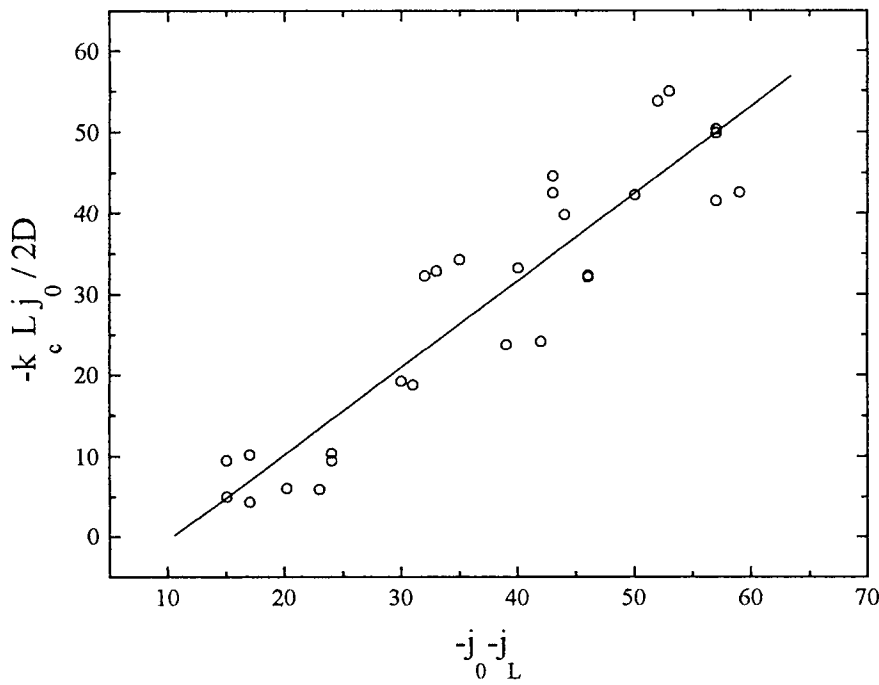


Fig.V- 7.: Relación entre la fuga calculada a través de k_c y la fuga calculada de la diferencia entre la corriente de carga y detección.

Los resultados obtenidos son bastantes dispersos pero muestran una correlación lineal con una pendiente cercana a uno. Sin embargo, la ordenada al origen está bastante alejada del cero. Estos errores son debido a dos causas principales, la primera relativa al error de k_c a partir del ajuste, dado que este parámetro es pequeño y está muy influenciado por el ruido propio de los datos experimentales generando un error aleatorio, y la segunda con que se ha supuesto que el valor de adsorción es bajo al considerar el

equilibrio entre el hidrógeno adsorbido θ y el absorbido c_0 , despreciándose la fracción de sitios descubiertos $1-\theta$ lo que genera un error sistemático. A pesar de esto, se ve que el orden de magnitud de los valores de k_c obtenidos se corresponden con los valores de la diferencia entre la corriente de entrada y salida.

En la Fig.V- 8 se muestra la dependencia de k_c con la temperatura, donde se obtiene que:

$$k_c = (6,4 \pm 1,0) \cdot 10^{-2} \exp(-(18,9 \pm 1,0) \text{ kJ mol}^{-1} / RT) \text{ cm s}^{-1}$$

ec.V- 9

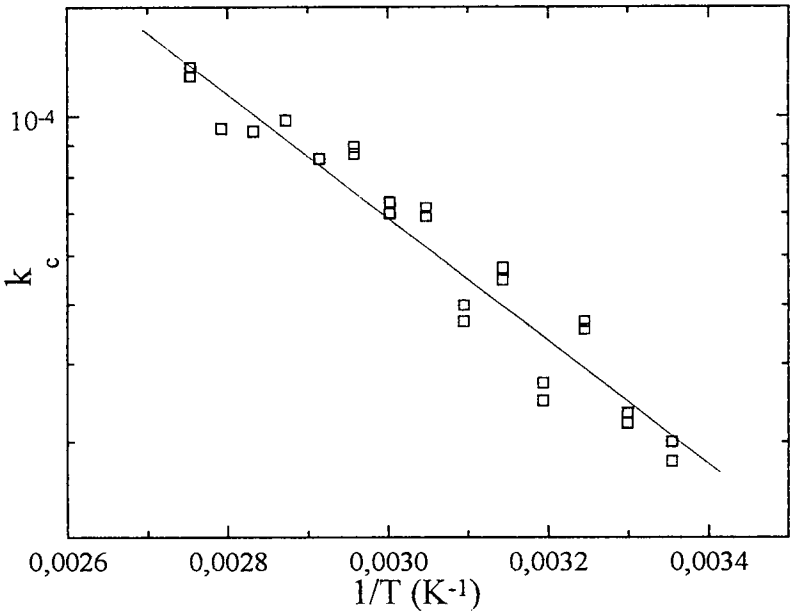


Fig.V- 8.: Variación de k_c con la inversa de la temperatura.

Dado que la reacción de Heyrovsky está inhibida, la velocidad de la reacción de Tafel puede ser determinada directamente teniendo en cuenta la ec.V- 8, o sea $FJ_T = -j_0^{ce} - j_L^{ce}$. A partir de estos valores, en función de la temperatura, se puede calcular la energía de activación para esta reacción que es igual a $(14 \pm 2) \text{ kJ mol}^{-1}$. Este valor es consistente con una adsorción física sin formación de enlaces químicos, como era de esperar. En la Fig. V- 9 se muestra el gráfico obtenido de donde se calculó la energía de activación de la reacción de Tafel.

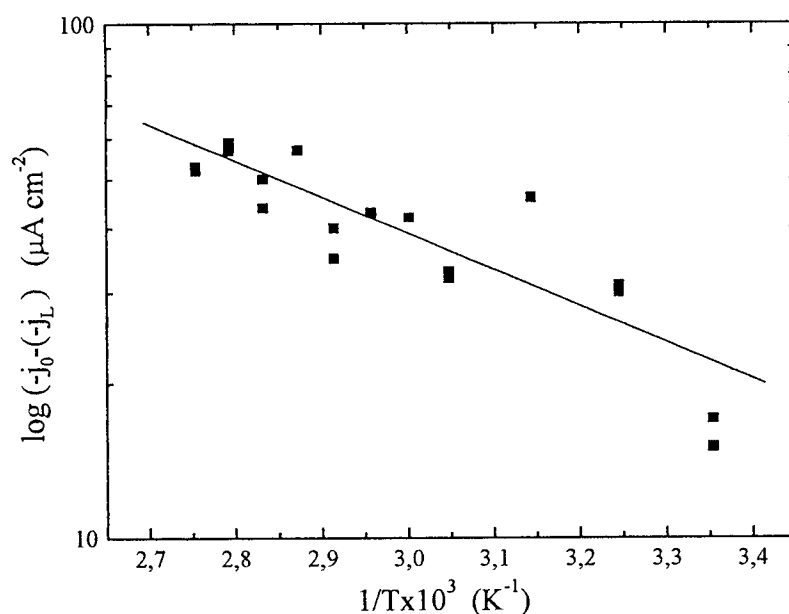


Fig.V- 9.: Variación de FJ_T con la inversa de la temperatura.

V.3.3 El factor de escala complejo, la proporción de mezcla

En el Capítulo III se demostró que en presencia de constantes de campo infinitas la proporción de mezcla esta sólo determinada por el parámetro k_c . Si los espectros pueden ser ajustados por el modelo de flujo, dicha proporción debe estar fuertemente corrida a flujo.

El modelo de mezcla aplicado a láminas de paladio propone la siguiente expresión para la función de transferencia experimental:

$$H_{j_L, j_0}(\omega) = \left(\frac{H_V(\omega)}{k_c + H_V(\omega)} \right) H_J(\omega) = E(\omega) H_J(\omega)$$

Esto puede expresarse del siguiente modo: en el contexto del modelo de mezcla la función de transferencia experimental será de flujo pero con un factor de escala complejo dependiente de la frecuencia dado por la ecuación :

$$E(\omega) = \frac{H_V(\omega)}{k_c + H_V(\omega)} = \frac{H_C(\omega)}{k_c H_J(\omega) + H_C(\omega)}$$

En la Fig.V- 10 se muestra el factor de escala E que surge del modelo de flujo para la experiencia PdPd057, línea continua, y se la compara con el factor de escala complejo

$E(\omega)$ que surge del modelo de mezcla. La parte real de ésta se representó con cuadrados, mientras que la parte imaginaria con triángulos. La experiencia PdPd057 corresponde a una lámina de paladio 25 μm , y el espectro se tomó a 25°C (ver Tabla N° 4). A partir del modelo de flujo se determinó un factor de escala $E = 0,818$, mientras que por el modelo de mezcla surge un factor $k_c = 3,002 \cdot 10^{-5} \text{ cm s}^{-1}$. Si bien el factor de escala que se obtiene de este último modelo resulta ser una magnitud compleja, su parte imaginaria es pequeña, mientras que su parte real es comparativamente similar al factor de escala E del modelo de flujo. Se observa además un apartamiento entre E y $E(\omega)$ conforme aumenta la frecuencia. En la figura se grafica el rango de frecuencias donde se tomó el espectro experimental. No obstante debe tenerse en cuenta que la zona donde el módulo del espectro es significativamente grande corresponde a frecuencias inferiores a 0,5 Hz.

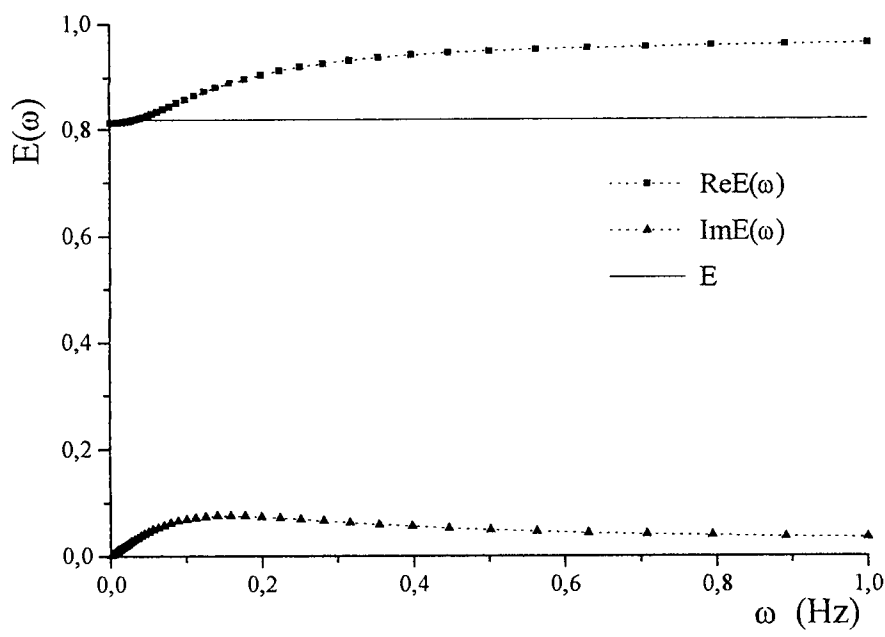


Fig.V- 10 : Comparación entre el factor de escala E del modelo de flujo (línea continua) y la parte real e imaginaria del factor de escala complejo del modelo de mezcla. Los cuadrados corresponden a la parte real mientras que los triángulos a la parte imaginaria.

Resumiendo, en el modelo de mezcla, a diferencia del de flujo, todos los parámetros involucrados tienen significado físico. Propone como mecanismo de evolución de hidrógeno sobre la superficie de carga la recombinación de adátomos.

V.4 Referencias

- (1) - H. Hagi, Materials Transactions, JIM, 31, 842 (1990).
- (2) - M. Fullenwinder, J. Electrochem. Soc. 122, 648 (1975).
- (3) - J.G. Early. Acta Met. 26 , 1215 (1978).
- (4) - J. Völkl, G. Wollenweber, K.-H. Klatt and G. Alefeld, Z. Naturforsch. 26a , 922 (1971).
- (5) - T.B. Flanagan, J.F. Lynch J.D. Clewley and B. von Turkovich, J. Less Common Metals 49, 13 (1976).

Capítulo VI

VI. Hierro/paladio

En este Capítulo se mostrarán los resultados obtenidos sobre láminas de hierro sobre las que se ha realizado un recubrimiento electroquímico de paladio, y se estudiará el efecto que tiene sobre los espectros. Se interpretarán estos últimos según el modelo de mezcla.

VI.1. El depósito electroquímico de paladio

La cara de detección de las probetas en la celda de permeación se encuentran en contacto directo con un electrolito acuoso, típicamente NaOH 0,1M, y polarizada anódicamente. Luego, si se monta en la celda una lámina de hierro, sobre la superficie de detección se generará una película pasiva producto de la oxidación del metal. La técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica resulta ser una técnica muy sensible a la presencia de películas superficiales, y es un hecho experimental que estas películas pasivas de hierro alteran profundamente los espectros, como ya se mostró en el Capítulo IV. Para poder obtener espectros correspondientes a láminas de hierro de alta pureza, es necesario eliminar el efecto de estas películas pasivantes. El método más usado en la literatura ha sido recubrir las superficies expuestas a potenciales anódicos con depósitos muy finos de paladio, que pueden ser realizados por medio de diferentes técnicas (por evaporación, electroquímico, etc.). En nuestro caso sólo se realizaron depósitos electroquímicos.

Como luego se demostrará, estos depósitos extremadamente delgados, en relación a las dimensiones de las probetas, consiguen eliminar los efectos que ocasiona la película pasiva. Por ser tan delgados, los espectros que se obtienen son muy próximos a los que se obtendrían de láminas de hierro puro.

VI.2. Efecto del depósito de paladio sobre la función de transferencia

Si bien el depósito de paladio es de un espesor muy inferior a las dimensiones de la lámina de hierro, la probeta consiste en una bilamina, y las funciones de transferencia de sistemas multilaminados fueron tratados en la tesis de maestría⁽¹⁾. El hidrógeno difundirá por el seno del hierro hasta encontrar la interfaz, para comenzar luego a hacerlo en el

paladio. A la hora de calcular analíticamente la función de transferencia de un sistema bilamina de este tipo deberán imponerse condiciones de contorno en esta superficie. Éstas dependerán de la naturaleza de la misma, que en principio es desconocida. Lo más sencillo es proponer que en dicha interfaz no exista ningún tipo de sumidero de materia ni trampas al hidrógeno, o que el flujo de hidrógeno que emerge del hierro sea igual al que ingresa al paladio. Además puede proponerse que existe equilibrio en esta interfaz, o que el potencial químico es el mismo a ambos lados. Esta condición conduce a una proporcionalidad entre las concentraciones de hidrógeno en el hierro y paladio sobre la interfaz, donde la constante de proporcionalidad depende de la temperatura y los respectivos estados de referencia de los potenciales químicos. Matemáticamente, si se supone que la interfaz hierro/paladio se encuentra en una posición x_i se tendrá que: $J_{Fe}(x_i, t) = J_{Pd}(x_i, t)$ y $C_{Fe}(x_i, t) = k C_{Pd}(x_i, t)$.

Remárquese que en estas condiciones están implícitas hipótesis de simplicidad extrema, que de ningún modo pueden tomarse como totalmente ciertas, siendo muy probable la existencia de defectos microestructurales que actúen como trampas de hidrógeno. Esto conducirá a que en la igualdad de flujos aparezca un término adicional asociado a la cantidad de materia que queda por unidad de tiempo dentro de la interfaz, implicando distintas respuestas a diferentes frecuencias de excitación. Si bien esta posibilidad puede ser tratada matemáticamente en forma sencilla, involucra agregar nuevos parámetros a la hora de los ajustes. La igualdad de los potenciales químicos a ambos lados de la interfaz podría no ser cierta. De hecho, es muy probable que no lo sea, tratándose de una reacción alejada del equilibrio. De cualquier modo, de un análisis cinético y considerando que la perturbación aplicada en flujo o concentración a la entrada es muy inferior al estado estacionario, pueden linealizarse las ecuaciones, llegándose de igual manera a la proporcionalidad de las concentraciones a ambos lados.

Un modo de hallar la función de transferencia para un sistema bilaminado consiste en transformar en Fourier la ecuación de difusión en el tiempo y resolver la ecuación diferencial que surge para cada fase. Luego se ajustarán las condiciones de contorno, ya mencionadas, más una perturbación arbitraria a la entrada; para la salida se propondrá una constante de campo infinita o concentración nula sobre la superficie de detección (por tratarse de paladio como se vio en el capítulo anterior). Tras el debido tratamiento se llega a que la función de transferencia a concentración para la bilamina es :

$$H_C^{(2)}(\omega) = \frac{2\alpha D_{Fe}\beta D_{Pd}}{(D_{Pd}\beta + D_{Fe}\alpha k) \sinh(\alpha L_{Fe} + \beta L_{Pd}) + (D_{Pd}\beta - D_{Fe}\alpha k) \sinh(\alpha L_{Fe} - \beta L_{Pd})}$$

Donde D_{Fe} y D_{Pd} son los coeficientes de difusión de hidrógeno en hierro y paladio respectivamente, mientras que k es la constante de proporcionalidad de concentraciones en la interfaz, L_{Fe} y L_{Pd} son los espesores de las fases de hierro y paladio respectivamente, mientras que los parámetros α y β se definen del siguiente modo:

$$\alpha = \sqrt{\frac{i\omega}{D_{Fe}}}, \beta = \sqrt{\frac{i\omega}{D_{Pd}}}$$

Siendo “i” la identidad imaginaria y ω la frecuencia angular de excitación.

De la expresión anterior surge que si es factible aproximar los términos $\alpha L_{Fe} \pm \beta L_{Pd} \cong \alpha L_{Fe}$, la función de transferencia de la bilamina $H_C^{(2)}(\omega)$ se convierte en la función de transferencia a concentración de un sistema monolamina $H_C^{(1)}(\omega)$:

$$H_C^{(1)}(\omega) = \frac{\alpha D_{Fe}}{\sinh(\alpha L_{Fe})}$$

En otras palabras, un sistema bilamina hierro paladio se aproximará al monolamina hierro siempre que el espesor de paladio respete la siguiente ecuación:

$$L_{Pd} \ll \sqrt{\frac{D_{Pd}}{D_{Fe}}} L_{Fe}$$

Teniendo en cuenta que el coeficiente de difusión del hidrógeno en hierro es cien veces mayor que el correspondiente al de hidrógeno en paladio, se requiere para esta aproximación de la bilamina a la monolamina que $L_{Pd} \ll L_{Fe}/10$, requisito experimentalmente factible, siendo de ordinario el recubrimiento de paladio varios órdenes de magnitud inferior al de esta relación. De este modo el error que introduce el tratamiento del sistema bilaminado como uno monolaminado está varios órdenes de magnitud por debajo del error experimental.

Puede ocurrir además que este recubrimiento de paladio resulte inhomogéneo sobre la superficie de detección. La inhomogeneidad del mismo puede ir de una situación donde los espesores de paladio varíen a lo largo de esta superficie, a una situación más compleja donde queden zonas sin recubrimiento.

La primera posibilidad no tendría mayor influencia, puesto que aún en las zonas donde el depósito sea más grueso siempre será significativamente inferior a $L_{Fe}/10$. Aún en esta situación, la aproximación a la monolámina será aceptablemente buena.

La segunda posibilidad implicará consideraciones más severas, puesto que esta situación generaría zonas de formación de la película pasiva de hierro sobre la superficie de detección. Bajo esta hipótesis puede pensarse que sobre la superficie de detección existen zonas con constantes de campo infinita, correspondientes a las zonas con depósito de paladio, y zonas con constante de campo finitas correspondientes a las zonas oxidadas. En el capítulo siguiente se tratará con detalle cómo es el mecanismo de transporte del hidrógeno sobre películas pasivas, pero puede adelantarse que corresponde a situaciones de constante de campo finitas (estas constantes dependen exponencialmente del campo eléctrico aplicado).

Resumiendo, la posibilidad de un recubrimiento no completo de paladio sobre la superficie de detección llevaría a un problema de difusión tridimensional donde la condición de contorno a la salida resulta inhomogénea; con una distribución de constantes de campo sobre ésta, en principio desconocido. Esta posibilidad parece perjudicial, pero como se demostrará no lo es.

VI.2.1. Discusión de la difusión tridimensional con condición de contorno a la salida inhomogénea

Consideremos una placa de hierro de dimensiones L_x , L_y , y L_z . Sobre la superficie de carga ($x=0$) se impone una distribución de concentración arbitraria, que por simplicidad se la tomará unitaria. Sobre las paredes laterales se prohibirá el egreso de materia, mientras que sobre la superficie de detección se propondrá alguna distribución de constantes de campo. En otras palabras, se trata de resolver el siguiente problema diferencial:

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

$$\begin{cases} C(0,y,z,t) = 1 \\ J_y(x,0,z,t) = J_y(x,L_y,z,t) = 0 \\ J_z(x,y,0,t) = J_z(x,y,L_z,t) = 0 \\ J_x(L_x,y,z,t) = k(y,z)C(L_x,y,z,t) \end{cases}$$

Donde $k(y,z)$ denota la distribución de constantes de campo sobre la superficie de detección.

Tras aplicar transformada de Fourier en t , la nulidad de las componentes de flujo sobre las superficies laterales conduce a un desarrollo doble de serie de Fourier:

$$C(x,y,z,\omega) = \sum_{nm} (A_{nm}e^{\alpha_{nm}x} + B_{nm}e^{-\alpha_{nm}x}) \cos\left(\frac{n\pi y}{L_y}\right) \cos\left(\frac{m\pi z}{L_z}\right)$$

donde

$$\alpha_{nm} = \sqrt{\frac{i\omega}{D} + \left(\frac{n\pi}{L_y}\right)^2 + \left(\frac{m\pi}{L_z}\right)^2}$$

A_{nm} y B_{nm} se determinan de las condiciones de contorno aún no usadas.

Para poder determinar estas constantes indeterminadas debe proponerse alguna distribución de constantes de campo $k(y,z)$. Ocurre que aún para las distribuciones más sencillas el problema no resulta analítico, siendo imposible determinar una expresión para la función de transferencia de este sistema.

Debido a la imposibilidad de llegar a una expresión analítica de la función de transferencia para esta situación con condición de contorno no uniforme sobre la superficie de detección, se resolvió el problema en forma numérica empleando diferencias finitas. Para una mayor sencillez se trabajó en un problema bidimensional, eliminándose la coordenada z y proponiéndose una distribución de constantes de campo sólo función de la coordenada y . Por los resultados que arrojaron las diferentes corridas, no resulta ser ésta una simplificación extrema para la demostración que se desea realizar. La concentración en esta geometría resulta ser una función $C(x,y,t)$, con la cual se procede a un desarrollo de Taylor en adelante y atraso alrededor de x .

$$\begin{cases} C(x + \Delta x, y, t) = C(x, y, t) + \Delta x \frac{\partial C(x, y, t)}{\partial x} + \frac{(\Delta x)^2}{2} \frac{\partial^2 C(x, y, t)}{\partial x^2} + \dots \\ C(x - \Delta x, y, t) = C(x, y, t) - \Delta x \frac{\partial C(x, y, t)}{\partial x} + \frac{(\Delta x)^2}{2} \frac{\partial^2 C(x, y, t)}{\partial x^2} + \dots \end{cases}$$

Sumando miembro a miembro el desarrollo en adelante y atraso se tendrá que :

$$\frac{\partial^2 C(x, y, t)}{\partial x^2} \cong \frac{C(x + \Delta x, y, t) + C(x - \Delta x, y, t) - 2C(x, y, t)}{(\Delta x)^2}$$

Puede realizarse un tratamiento idéntico con la variable y , obteniéndose una expresión totalmente análoga para ésta :

$$\frac{\partial^2 C(x, y, t)}{\partial y^2} \cong \frac{C(x, y + \Delta y, t) + C(x, y - \Delta y, t) - 2C(x, y, t)}{(\Delta y)^2}$$

Si se genera una malla bidimensional de paso $\Delta x = \Delta y$ que abarque toda la lámina, la concentración en cualquier nodo puede expresarse a través de las coordenadas de éste:

$$C(x_n, y_m) = C(n\Delta x, m\Delta y) = C_{nm}$$

Luego la ecuación de difusión transformada en el contexto de la discretización realizada, se transforma en la siguiente relación :

$$C_{n+1,m} + C_{n-1,m} + C_{n,m+1} + C_{n,m-1} - (4 + i\alpha)C_{n,m} = 0$$

donde

$$\alpha = \omega(\Delta x)^2 / D$$

Las condiciones de contorno en esta discretización toman la forma:

$$\begin{cases} C_{1m} = 1 \\ C_{n_{\max},m} - C_{n_{\max}-1,m} = -\frac{\Delta x}{D} k_m C_{n_{\max},m} \\ C_{n1} - C_{n2} = C_{n,m_{\max}} - C_{n,m_{\max}-1} = 0 \end{cases}$$

ec.VI- 1

La primera indica una concentración que se fija arbitrariamente a 1 sobre la superficie de carga; la segunda es la proporcionalidad entre el flujo y concentración, siendo las constantes k_m la distribución de constantes de campo; las dos últimas expresan la nulidad de las componentes perpendiculares de flujo en las superficies laterales.

De este modo el problema se convierte en un sistema de $n_{\max} m_{\max}$ ecuaciones, donde $n_{\max}$ corresponde a la partición realizada en x , mientras que $m_{\max}$ será la partición realizada en y .

La dificultad que se presenta es que se trata de un conjunto de ecuaciones con coeficientes e incógnitas complejas. Puede separarse el sistema en dos: un sistema de ecuaciones correspondiente a la parte real y otro a la parte imaginaria que se vincula con el real. Debe resolverse primero el real y luego se hallarán las partes imaginarias. Sin embargo resulta mucho más efectivo en cuanto a la sencillez de los programas y su rapidez para procesar los datos resolver directamente el sistema complejo. Para lograr esto se

programó el problema en lenguaje FORTRAN (en el Apéndice se detalla el programa creado para estas corridas).

La calidad de una corrida está directamente relacionada con la partición realizada. Conforme mayor sea $n_{\max}$ más cerca se estará del resultado exacto; pero este requerimiento obliga a computar matrices enormes que en la mayoría de los casos superan las capacidades habituales de la PC, exigiendo equipamiento adecuado. Trabajar al límite de la capacidad de la PC implica corridas de muchas horas. Esta dificultad suele sortearse empleando métodos en los que se evita computar estas matrices, concretamente se procede a vectorizar la matriz y el sistema se resuelve por el conocido método de Gauss - Seidel, que halla las soluciones por aproximaciones sucesivas. Este método es sólo aplicable a sistemas diagonalmente dominantes, que corresponde al caso en cuestión. Precisamente la rapidez de convergencia está relacionada con esta dominancia, que para el problema a solucionar resultó óptimo.

La distribución de constantes de campo se elige arbitrariamente para cada corrida. El objetivo que se busca es demostrar que los espectros correspondientes a distribuciones de constantes de campo grandes (o infinitas) con algunas zonas con constantes de campo finitas, son relativamente insensibles a la geometría de la distribución y en realidad muy próximos a una situación de constante de campo infinita y uniforme. Es decir, las zonas con constantes de campo grande se hacen predominantes, apantallando casi por completo las de constante menor.

Si bien esta no uniformidad en la superficie de detección genera curvaturas en las líneas de flujo y conceptualmente el problema difusivo puede tomar geometría compleja y muy alejada del caso unidimensional, puede anticiparse que para la mayoría de las distribuciones propuestas, el resultado final estuvo muy cercano al correspondiente al valor promedio; es decir muy próximo a un espectro de constante de campo uniforme promedio de los valores puestos en la distribución.

VI.2.1.1. Análisis de algunas corridas propuestas

Se ha mencionado que se incluirán sobre la superficie de detección constantes de campo infinita correspondientes a las zonas recubiertas con paladio, y constantes de campo finitas correspondientes a zonas descubiertas. A la hora de computar dichas constantes k_m , surge que si se les da valores superiores o iguales a la unidad su comportamiento es idéntico al de valor infinito, debido a los demás parámetros involucrados. Esta

apreciación resulta más clara si se tiene en cuenta que la idea de exigir una constante de campo infinita es para forzar una concentración nula sobre la superficie de detección. Si se observa la segunda condición de la ec.VI- 1, se tiene que :

$$C_{n_{\max},m} = \frac{C_{n_{\max}-1,m}}{1 + \Delta x k_m / D}$$

La partición elegida fue la de un paso de la centésima parte del espesor, $\Delta x = L/100$ donde L es el espesor de la lámina (del orden de unos cientos de μm), para las corridas se eligió el valor de $500\mu\text{m}$. Es decir que Δx en la ecuación anterior es $5\mu\text{m}$. Por otro lado como coeficiente de difusión se tomó el valor de $9 \times 10^9 \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, muy próximo al correspondiente de hidrógeno en hierro. Con estos parámetros se ve de la ecuación anterior que con $k_m = 1 \text{ cm s}^{-1}$ ya se consigue que $C_{n_{\max},m}$ esté muy próxima a cero (concentración sobre la cara de detección). Según este criterio se computó $k_m = 10 \text{ cm s}^{-1}$ para los valores de constante infinita.

La elección de la partición Δx surgió de comparar los diagramas obtenidos en las corridas con constantes de campo uniforme con los diagramas teóricos. Para particiones del orden de 100 la aproximación resultaba aceptablemente buena. Puede mejorarse recurriéndose a particiones mayores, pero implicaría tiempos de procesamiento de datos excesivamente largos para mejorar muy poco la aproximación.

Como constantes de campo finita se tomó el valor $k = 0,01 \text{ cm s}^{-1}$, para el cual se aprecia un corrimiento en frecuencia.

En cuanto a las dimensión transversal se propuso que fuera 10 veces superior a la longitudinal, vale decir $5000\mu\text{m}$. De este modo se generó una malla de 100.000 nodos que representa la lámina metálica.

Se comenzará mostrando en la Fig.VI- 1 el diagrama correspondiente a una distribución donde se alternan constantes de campo de 10 cm s^{-1} y $0,01 \text{ cm s}^{-1}$.

En la misma figura se muestran además los diagramas correspondientes a constantes uniformes de estos valores, apreciándose cómo aún existiendo un 50 % de constantes de campo bajas, el diagrama resulta muy próximo al correspondiente al de constante de campo alta. También se muestra el corrimiento del punto asociado a la frecuencia de $0,0791 \text{ Hz}$.

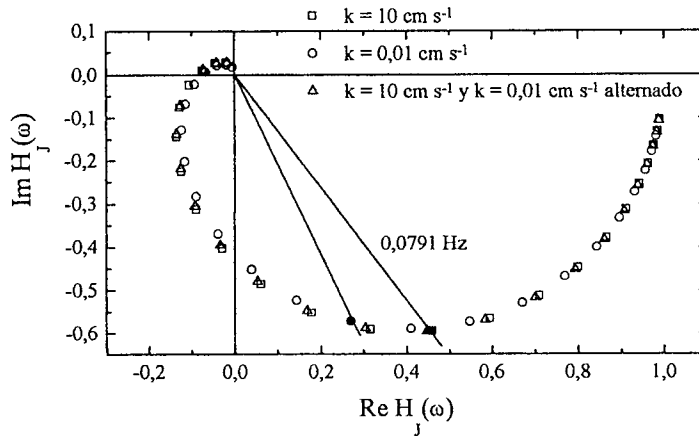


Fig.VI- 1: Diagramas a flujo correspondientes a una lámina de 500μm con constantes de campo uniformes de valores $k=10 \text{ cm s}^{-1}$ y $0,01 \text{ cm s}^{-1}$, y el correspondiente a una distribución alternada de estos valores de constantes de campo.

En la Fig.VI- 2 se muestran los diagramas correspondientes para constantes $k=10 \text{ cm s}^{-1}$ y $k=0,001 \text{ cm s}^{-1}$ uniformes, junto con uno de distribución alternada de estos valores. Puede observarse que aún para esta constante de campo baja diez veces inferior a la anterior, continúa el mismo comportamiento. Nuevamente la constante alta apantalla por completo el efecto de la baja. Se ven en la figura los puntos correspondientes a la frecuencia de 0,0791 Hz. Obsérvese cuan desfasados resultan para las distintas constantes de campo.

El caso extremo corresponde a una constante de campo de valor nulo. Esta situación implicaría zonas impermeables o de flujo nulo. Aún así, en una distribución alternada, el comportamiento es el mismo como lo muestra la Fig.VI- 3.

Para áreas mayores de constantes de campo baja, la constante alta apantalla adecuadamente; no obstante conforme se aumente la proporción de áreas de constantes bajas comienza a verse el efecto de estas zonas.

A modo de ejemplo se muestran en la Fig.VI- 4 los diagramas correspondientes a una constante de campo uniforme de 10 cm s^{-1} , y otro de distribución alternada tal que existe una constante alta cada 10 de baja.

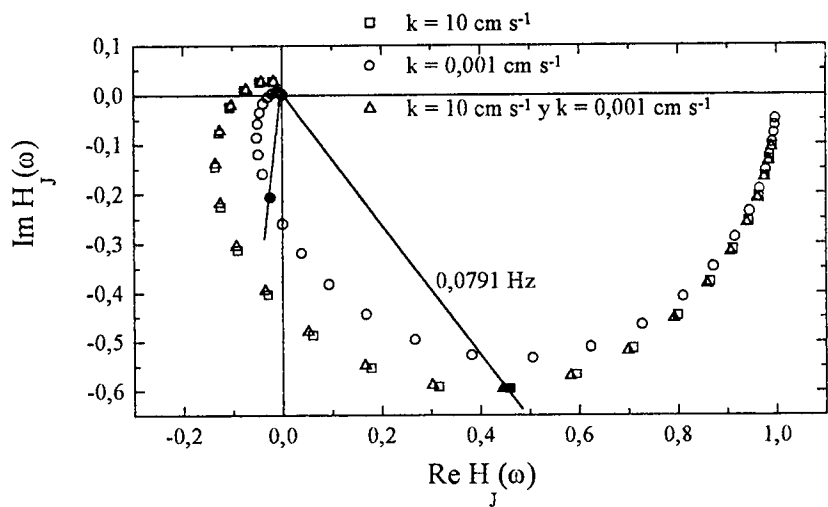


Fig.VI- 2: Diagramas a flujo correspondientes a una lámina de $500\mu\text{m}$ con constantes de campo uniformes de valores $k=10\text{ cm s}^{-1}$ y $0,001\text{ cm s}^{-1}$, y el correspondiente a una distribución alternada de estos valores.

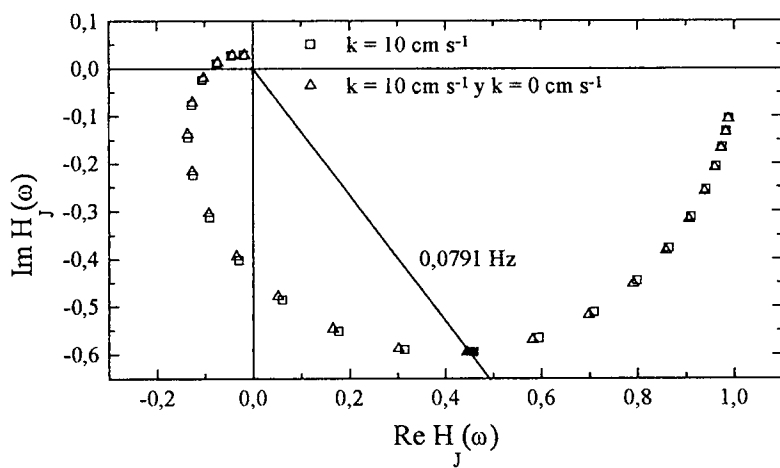


Fig.VI- 3: Diagramas a flujo correspondientes a una lámina de $500\mu\text{m}$ con constante de campo uniforme de valor $k=10\text{ cm s}^{-1}$, y el correspondiente a una distribución alternada de este valor con el de $k=0\text{ cm s}^{-1}$.

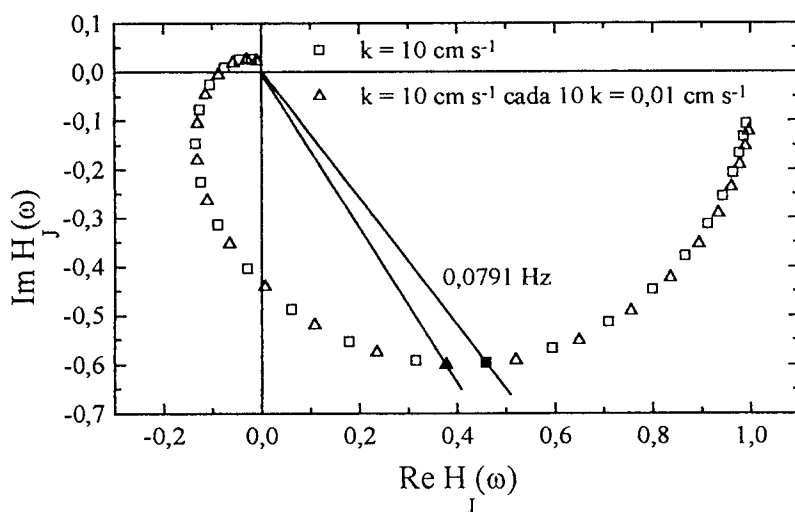


Fig.VI- 4 Diagramas a flujo correspondientes a una lámina de 500 μ m con constante de campo uniforme de valor $k=10\text{ cm s}^{-1}$, y el correspondiente a una distribución alternada de este valor con el de $k=0,01\text{ cm s}^{-1}$ en una proporción diez a uno de bajas a altas.

Finalmente se comentará que no sólo afecta al diagrama la proporción de las distintas constantes de campo propuestas, sino también la geometría de su distribución, por ejemplo en la Fig.VI- 5 se observa un diagrama con distribución alternada de constantes de campo altas y bajas en una proporción de uno a uno, vale decir existe un 50% de recubrimiento a $k=10\text{ cm s}^{-1}$ y el mismo porcentaje a $k=0,01\text{ cm s}^{-1}$. Junto a este diagrama se muestra el correspondiente a uno con el 50% de constantes altas ubicadas en el centro de la placa, mientras que el 50% restante de constantes bajas se ubican a modo de corona alrededor de estas centrales.

Resumiendo, se espera que si el recubrimiento de paladio depositado sobre las láminas metálicas no es completamente uniforme en su espesor, o si quedasen algunas pequeñas zonas sin recubrir, es despreciable el efecto que estos defectos en el paladiado puedan generar sobre los diagramas experimentales.

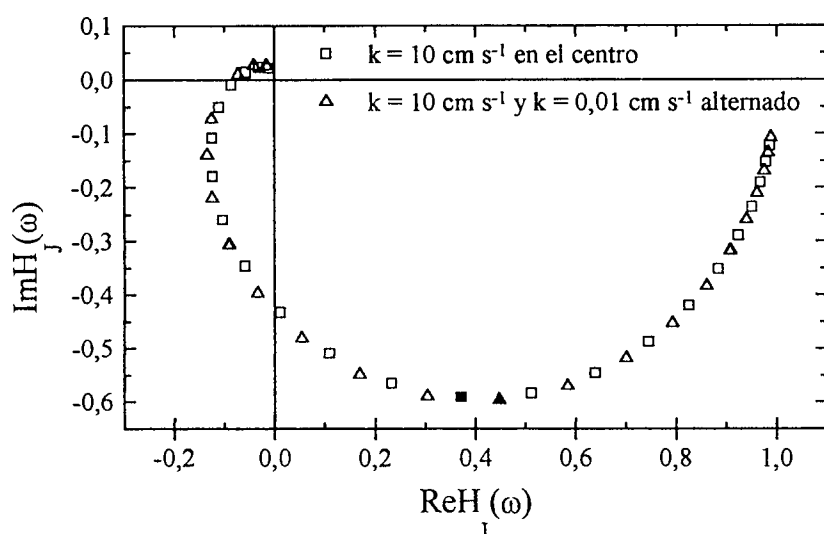


Fig.VI- 5: Diagramas a flujo correspondientes a una lámina de 500 μ m con constante de campo uniforme de valor $k=10\text{ cm s}^{-1}$ ubicada en el centro de la placa, y el correspondiente a una distribución alternada de este valor con el de $k=0,01\text{ cm s}^{-1}$ en una proporción uno a uno.

VI.3. Detalle de lo medido

En las tablas siguientes se hace referencia a la mediciones realizadas sobre láminas de hierro paladio. En la primera columna figura el nombre que se le dio al archivo, mientras que en las siguientes cinco se especificaron para cada uno la temperatura, potencial de carga, corriente de carga, potencial de detección, y corriente de detección respectivamente. Las tablas presentan además un encabezado donde se especifican la soluciones electrolíticas de carga y de detección empleadas, como también el espesor de la probeta que se encuentra en contacto con las soluciones electrolíticas.

0,1M NaOH/Fe/Pd/0,1M NaOH - L= 100 μm - S= 3 cm²

Archivo	T (°C)	E ₀ (V _{ESS})	j ₀ (μA cm ⁻²)	E _L (V _{ESS})	j _L (μA cm ⁻²)
FePd25a	25	-1,750	-130	-0,200	12,3
FePd25b	"	"	"	"	"
FePd30a	30	"	-137,7	"	18,7
FePd30b	"	"	"	"	"
FePd40a	40	"	-196,7	"	29,2
FePd40b	"	"	"	"	"
FePd40c	"	"	"	"	"
FePd50a	50	"	-293,3	"	42,3
FePd50b	"	"	"	"	"

0,1M NaOH/Fe/Pd/0,1M NaOH - L= 112 μm - S= 1 cm²

Archivo	T (°C)	E ₀ (V _{ESS})	j ₀ (μA cm ⁻²)	E _L (V _{ESS})	j _L (μA cm ⁻²)
FePd232	25	-1,750	-257	-0,300	9,5
FePd233	"	"	-235	"	9,5
FePd234	"	-1,850	-443	"	14,6
FePd235	"	"	-430	"	14,4
FePd236	"	-1,950	-746	"	15,4
FePd237	"	"	-784	"	14,8
FePd238	35	-1,750	-286	"	10,2
FePd239	"	"	-260	"	11
FePd240	"	"	-230	"	11,2
FePd241	"	-1,850	-483	"	16,2
FePd242	"	"	-478	"	15,6
FePd243	"	-1,950	-890	"	17,5
FePd244	"	"	-907	"	16,9
FePd245	"	-2,050	-1380	"	17,8

0,1M H₂SO₄/Fe/Pd/0,1M NaOH - L= 112 μm - S= 1 cm²

Archivo	T (°C)	E ₀ (V _{ESS})	j ₀ (μA cm ⁻²)	E _L (V _{ESS})	j _L (μA cm ⁻²)
FePd246	25	-1,750	-577	-0,300	25,2
FePd247	"	-1,850	-1550	"	39,3
FePd248	"	-1,680	-106	"	13,2
FePd249	"	-1,670	-27,9	"	12,9
FePd250	"	-1,750	-443	"	6,3
FePd251	"	"	-459	"	7,2
FePd252	"	"	-304	"	18,3
FePd253	"	-1,800	-600	"	23,1
FePd254	"	-1,700	-154	"	14,7

0,1M H₂SO₄/Fe/Pd/0,1M NaOH - L= 112 μm - S= 1 cm²

Archivo	T (°C)	E ₀ (V _{ESS})	j ₀ (μA cm ⁻²)	E _L (V _{ESS})	j _L (μA cm ⁻²)
fpt001	25	-1,750	-466	-0,300	12,3
fpt002	"	-1,700	-278	"	21
fpt003	35	"	-311	"	25,1
fpt004	"	"	-308	"	26,1
fpt005	45	"	-312	"	39,8
fpt006	"	"	-311	"	42
fpt007	"	"	-312	"	41,5

0,1M NaOH/Fe/Pd/0,1M NaOH - L= 112 μm - S= 1 cm²

Archivo	T (°C)	E ₀ (V _{ESS})	j ₀ (μA cm ⁻²)	E _L (V _{ESS})	j _L (μA cm ⁻²)
fpt008	29,5	-1,850	-362	-0,300	11,8
fpt009	"	"	-356	"	11,7
fpt010	"	"	-356	"	11,7
fpt011	39,5	"	-485	"	15,6
fpt012	40	"	-482	"	15,9
fpt013	"	"	-483	"	16
fpt014	50	"	-630	"	21,1
fpt015	"	"	-622	"	21,8
fpt016	60	"	-610	"	21,9
fpt017	"	"	-746	"	29,1
fpt018	"	"	-738	"	28,9
fpt019	"	"	-727	"	28,8
fpt020	70	"	-867	"	37,9
fpt021	"	"	-853	"	39,4
fpt022	"	"	-871	"	35,9
fpt023	80	"	-1000	"	49,8
fpt024	"	"	-1001	"	49,8
fpt025	"	"	-1000	"	50,6
fpt026	50	-1,750	-259	"	20
fpt027	"	-1,700	-139	"	16,9
fpt028	"	"	-130	0,090	22,1
fpt029	"	-1,950	-1150	"	32,2
fpt030	"	-2,000	-1570	"	35,2
fpt031	"	-1,650	-463	-300	18,8

0,1M H₂SO₄/Fe/Pd/0,1M NaOH - L= 130 μm - S= 3 cm²

Archivo	T (°C)	E ₀ (V _{ESS})	j ₀ (μA cm ⁻²)	E _L (V _{ESS})	j _L (μA cm ⁻²)
AFepd25a	25	-1,100	-456,7	-0,200	51
AFepd25b	"	"	-400	"	49
AFepd25c	"	"	"	"	"
AFepd25d	"	"	-75,8	"	18,7
AFepd25e	"	"	-76,7	"	19
AFepd25f	"	"	"	"	18,3
AFepd30a	30	"	-84,2	"	21,7
AFepd30b	"	"	"	"	64

<i>AFePd30c</i>	“	“	-62,3	“	55
<i>AFePd30d</i>	“	“	“	“	“
<i>AFePd30e</i>	“	“	“	“	“
<i>AFePd40a</i>	40	“	-93,3	“	84,9
<i>AFePd40b</i>	“	“	“	“	“
<i>AFePd40c</i>	“	“	“	“	“
<i>AFePd40d</i>	“	“	“	“	“
<i>AFePd50a</i>	50	“	-125	“	44,7
<i>AFePd50b</i>	“	“	“	“	“
<i>AFePd50c</i>	“	“	“	“	“
<i>AFePd60a</i>	60	“	-190	“	67,3
<i>AFePd60b</i>	“	“	“	“	“
<i>AFePd60c</i>	“	“	“	“	“
<i>AFePd60d</i>	“	“	“	“	“
<i>AFePd60e</i>	“	“	“	“	“
<i>AFePd60f</i>	“	“	-90	“	47,6
<i>AFePd60g</i>	“	“	“	“	“

0,1M NaOH/Fe/Pd/0,1M NaOH - L= 215 μ m - S= 1 cm²

<i>Archivo</i>	<i>T (°C)</i>	<i>E₀ (V_{ESS})</i>	<i>j₀ (μA cm⁻²)</i>	<i>E_L (V_{ESS})</i>	<i>j_L (μA cm⁻²)</i>
<i>FePd013</i>	25	-2,000	-1,200	-0,200	5,3
<i>FePd014</i>	“	“	-770	“	16,4
<i>FePd015</i>	“	“	“	“	“
<i>FePd016</i>	“	“	“	“	“
<i>FePd017</i>	“	“	“	“	“
<i>FePd018</i>	“	-1,900	-300	“	11,83
<i>FePd019</i>	“	“	“	“	“
<i>FePd020</i>	“	“	“	“	“
<i>FePd021</i>	“	-1,800	-107	“	9,27
<i>FePd022</i>	“	“	-109	“	9,4
<i>FePd023</i>	“	“	“	“	“
<i>FePd024</i>	“	-1,750	-60	“	7,46
<i>FePd025</i>	“	“	“	“	7,67
<i>FePd026</i>	“	“	“	“	7,64
<i>FePd027</i>	“	“	-39,5	“	6,06
<i>FePd028</i>	“	“	“	“	“
<i>FePd029</i>	“	“	“	“	“
<i>FePd030</i>	“	-1,600	-9,15	“	1,3
<i>FePd031</i>	“	“	-8,75	“	1,23
<i>FePd032</i>	“	“	-8,6	“	1,22
<i>FePd033</i>	“	-1,750	-39,25	“	6,11
<i>FePd034</i>	“	“	-39	“	6
<i>FePd035</i>	“	“	-36,87	-0,300	5,39
<i>FePd036</i>	“	“	“	“	“
<i>FePd037</i>	“	“	-36,88	-0,400	5,34
<i>FePd038</i>	“	“	-36,7	“	“
<i>FePd039</i>	“	“	-37	-0,500	5,3
<i>FePd040</i>	“	“	“	“	5,23
<i>FePd041</i>	“	-1,550	-7,15	-0,200	0,69
<i>FePd042</i>	“	-1,500	-6,05	“	0,37

0,1M NaOH/Fe/Pd/0,1M NaOH - L= 355 μ m - S= 1 cm²

<i>Archivo</i>	<i>T (°C)</i>	<i>E₀ (V_{ESS})</i>	<i>j₀ (μA cm⁻²)</i>	<i>E_L (V_{ESS})</i>	<i>j_L (μA cm⁻²)</i>
<i>l'FePd043</i>	25	-2,000	-300	-0,300	20,2
<i>FePd044</i>	"	-1,750	-25,5	"	3,74
<i>FePd045</i>	"	"	-22,5	"	3,5
<i>FePd046</i>	"	"	-19	"	2,47
<i>FePd047</i>	"	-1,800	-32,7	"	2,95
<i>FePd048</i>	"	"	-26,5	"	3,11
<i>FePd049</i>	"	"	-31	"	4
<i>FePd050</i>	30	"	-29,5	"	5,2
<i>FePd051</i>	"	"	-40,38	"	5,4
<i>FePd052</i>	"	"	-44	"	5,49
<i>FePd053</i>	35	"	-59	"	6,8
<i>FePd054</i>	"	"	-71,5	"	6,98
<i>FePd055</i>	40	"	-82	"	7,2
<i>FePd056</i>	"	"	-87,5	"	8,1
<i>FePd057</i>	"	"	-89	"	8
<i>FePd058</i>	45	"	-132	"	9,7
<i>FePd059</i>	"	"	"	"	9,5
<i>FePd060</i>	"	"	-143	"	9,65
<i>FePd061</i>	25	"	-67	"	3,96
<i>FePd062</i>	"	"	-62	"	4,2
<i>FePd063</i>	"	"	-63	"	"
<i>FePd064</i>	35	"	-109	"	6,44
<i>FePd065</i>	"	"	-112	"	6,62
<i>FePd066</i>	"	"	"	"	6,65
<i>FePd067</i>	"	"	"	"	"

0,1M NaOH/Fe/Pd/0,1M NaOH - L= 620 μ m - S= 1 cm²

<i>Archivo</i>	<i>T (°C)</i>	<i>E₀ (V_{ESS})</i>	<i>j₀ (μA cm⁻²)</i>	<i>E_L (V_{ESS})</i>	<i>j_L (μA cm⁻²)</i>
<i>FePd001</i>	25	-2,00	-560	-0,200	11,8
<i>FePd002</i>	"	-1,900	-185	"	5,8
<i>ZFeC001</i>	"	"	"	"	"
<i>VFePd001</i>	"	"	"	"	"
<i>FePd003</i>	"	"	-243	"	5,45
<i>FePd004</i>	"	-1,800	-80	"	2,55
<i>FePd005</i>	"	"	-125,6	"	4,08
<i>FePd006</i>	"	-1,750	-82,02	"	3,23
<i>FePd007</i>	"	"	-91,5	"	4,2
<i>FePd008</i>	"	-1,600	-17,5	"	2,62
<i>FePd009</i>	"	"	-19	"	2,97
<i>FePd010</i>	"	-1,750	-124,5	"	5,92
<i>FePd011</i>	"	"	-98	"	5,57
<i>FePd012</i>	"	"	-81	"	5,08

$$0,1M NaOH/Fe/Pd/0,1M NaOH - L= 855 \mu m - S= 1 cm^2$$

Archivo	T (°C)	E ₀ (V _{ESS})	j ₀ (μA cm ⁻²)	E _L (V _{ESS})	j _L (μA cm ⁻²)
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

VI.4. Interpretación de los espectros experimentales mediante el modelo de mezcla

En el Capítulo V se mostró cómo se ajustaban los espectros correspondientes al sistema paladio mediante el modelo de flujo y de mezcla. A diferencia de este caso en las láminas de hierro paladio el modelo a flujo resulta inaplicable y los diagramas sólo ajustan con el modelo de mezcla. Esto es debido a la diferente evolución del hidrógeno en la superficie de carga así como a la diferencia de penetración del hidrógeno de un sistema respecto al otro. En paladio la desorción electroquímica (Heyrovsky) resulta inhibida; contrariamente, en hierro esta desorción no puede despreciarse.

La aplicación del modelo de mezcla a láminas de hierro paladiado contemplando desorción química y electroquímica sobre la superficie de carga, conduce a emplear la ec.III- 25, (capítulo III), que se reescribe a continuación :

$$H_{j_L,j_0}(\omega)=\frac{D\alpha k_1}{k_c \sinh(\alpha L)+D\alpha \cosh(\alpha L)} \quad , \quad \alpha=\sqrt{\frac{i\omega}{D}}$$

Donde D es el coeficiente de difusión de hidrógeno en hierro, L el espesor de la lámina metálica de hierro, mientras que k₁ y k_c están dados por las ec.III.-9 y ec.III.-23 respectivamente. El parámetro k₁ interviene a modo de factor de escala, mientras que k_c interviene en la proporción de mezcla, recuérdese que al considerar constantes de campo infinitas la proporción de mezcla de un espectro sólo depende de este parámetro.

VI.4.1. Ajustes para distintos espesores

En el sistema hierro paladio se tomaron espectros a 25°C para varios espesores de probeta: 100, 112, 130, 215, 355, 620 y 855 μm . En la Fig.VI- 6 se ve un ajuste correspondiente a un espesor de 112 μm (a) y 620 μm (b). Los coeficientes de difusión de hidrógeno en hierro ajustados por el modelo de mezcla a ambos espesores son de $9,69 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ y $9,66 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ respectivamente, siendo estos valores muy próximos entre sí. La experiencia correspondiente a 112 μm fue realizada con carga en medio ácido (H_2SO_4 0,1N) mientras que la 620 μm fue realizada por carga en medio básico (NaOH 0,1M), Esto muestra que el modelo es independiente del medio en que se realicen las experiencias.

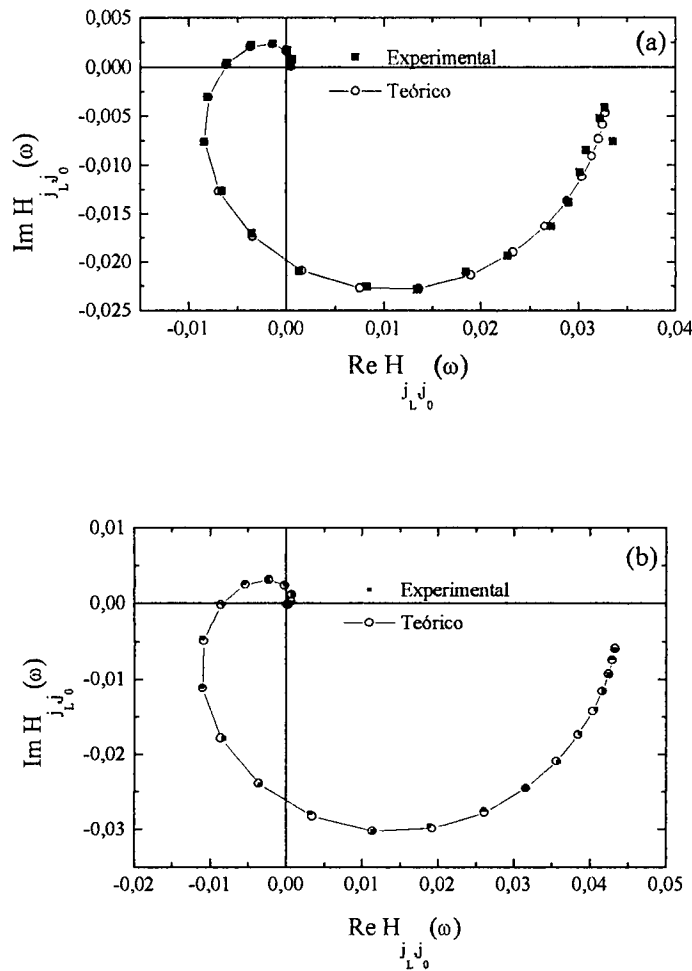


Fig.VI- 6: Funciones de transferencia experimentales correspondientes a dos láminas de hierro paladiado de 112 μm (a) y 620 μm (b), ajustadas con el modelo de mezcla. Para ambos espesores se obtiene un coeficiente de difusión similar. (a) $D = 9,69 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, $k_1 = 0,208$ (1,05%), $k_C = 4,5 \cdot 10^{-2} \text{ cm s}^{-1}$ (18%). (b) $D = 9,65 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, $k_1 = 0,280$ (1%), $k_C = 8,7 \cdot 10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$ (8%).

En la Fig.VI- 7 se muestran en función de los diferentes espesores los coeficientes de difusión ajustados a 25°C, tanto para experiencias realizadas en carga ácida como básica. Se observa que para estas experiencias los coeficientes ajustados están comprendidos entre los valores de $8,5 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ y $1,2 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ siendo estos valores iguales al valor medio más menos la desviación estándar (65% de confianza). Este rango se marcó con dos trazos punteados en la Fig.VI- 7. De cualquier modo, existe dispersión de valores, particularmente en los espesores de 112 y 215 μm .

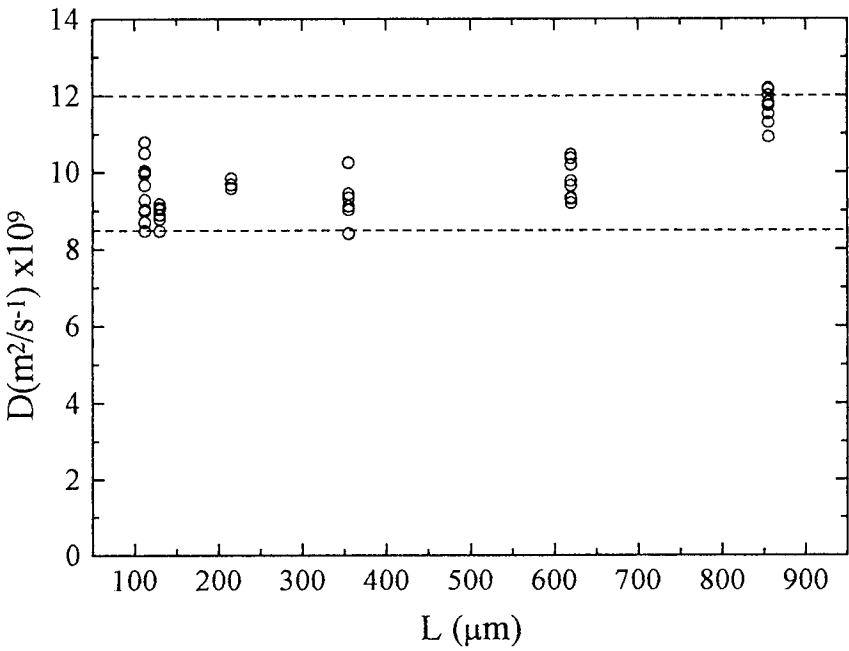


Fig.VI- 7: Coeficientes de difusión ajustados para los diferentes espesores en láminas de hierro paladiado.

Experimentalmente se observa que esta dispersión está relacionada a algún deterioro de la probeta en esos ensayos, puesto que para una misma probeta los diagramas obtenidos eran al principio rápidos, dando valores de D comprendidos en la franja, para luego volverse más lentos dando valores de D inferiores, siendo este proceso irreversible. En la Fig.VI- 8 se muestran los coeficientes ajustados en medidas consecutivas en las experiencias con mayor dispersión, apreciándose este efecto.

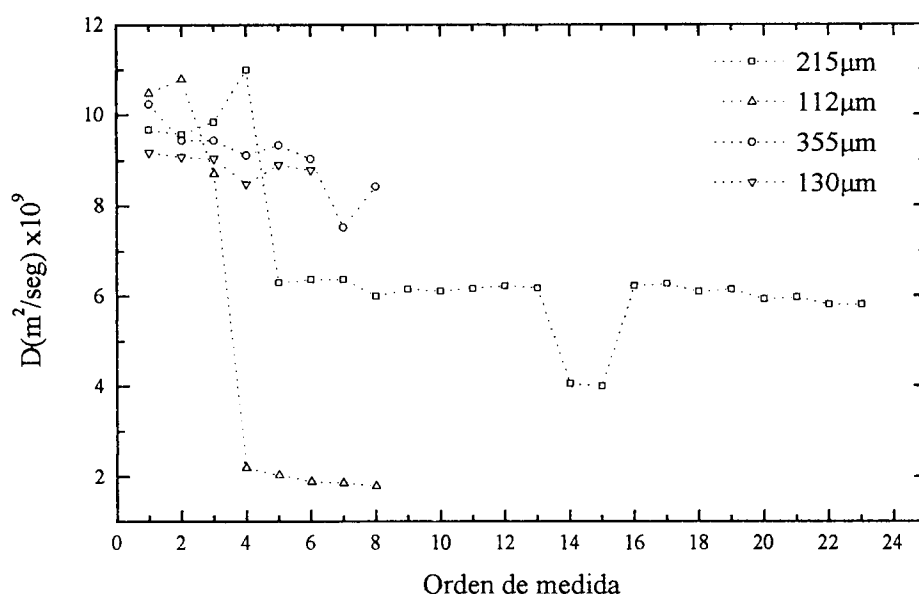


Fig. VI- 8: Coeficientes de difusión ajustados en experiencias consecutivas donde se presenta la mayor dispersión.

En la Fig. VI- 9 (a) y (b) se muestran los parámetros k_i y k_c incluidos en el modelo de mezcla que describen las reacciones del hidrógeno sobre la superficie de carga, para los distintos espesores de probeta. En principio, no se observa ningún tipo de relación entre los parámetros k_i y k_c y el espesor, lo que no demuestra su inexistencia. Esta falta de relación esta asociada al hecho de que los ensayos no fueron hechos todos al mismo potencial y que además dependen de parámetros no controlables como el estado superficial antes de comenzar el ensayo, o sea la formación de películas de óxidos al aire cuyas propiedades son muy variables, lo que lleva en el caso de una misma lámina con exactamente el mismo tratamiento, a dar transitorios iniciales de corriente catódica diferentes. En el caso de experiencias sucesivas en una misma lámina, en las mismas condiciones, se observa que los valores de k_i y k_c cambian con el tiempo, lo que plantea un cambio lento en las constantes cinéticas que regulan las reacciones de Volmer, Heyrovsky y Tafel. El parámetro k_c tiende siempre a disminuir lo que hace suponer que la reacción de Tafel se ve cada vez más dificultada, lo que está de acuerdo con el hecho experimental de que a potencial catódico constante la corriente de carga disminuye lentamente.

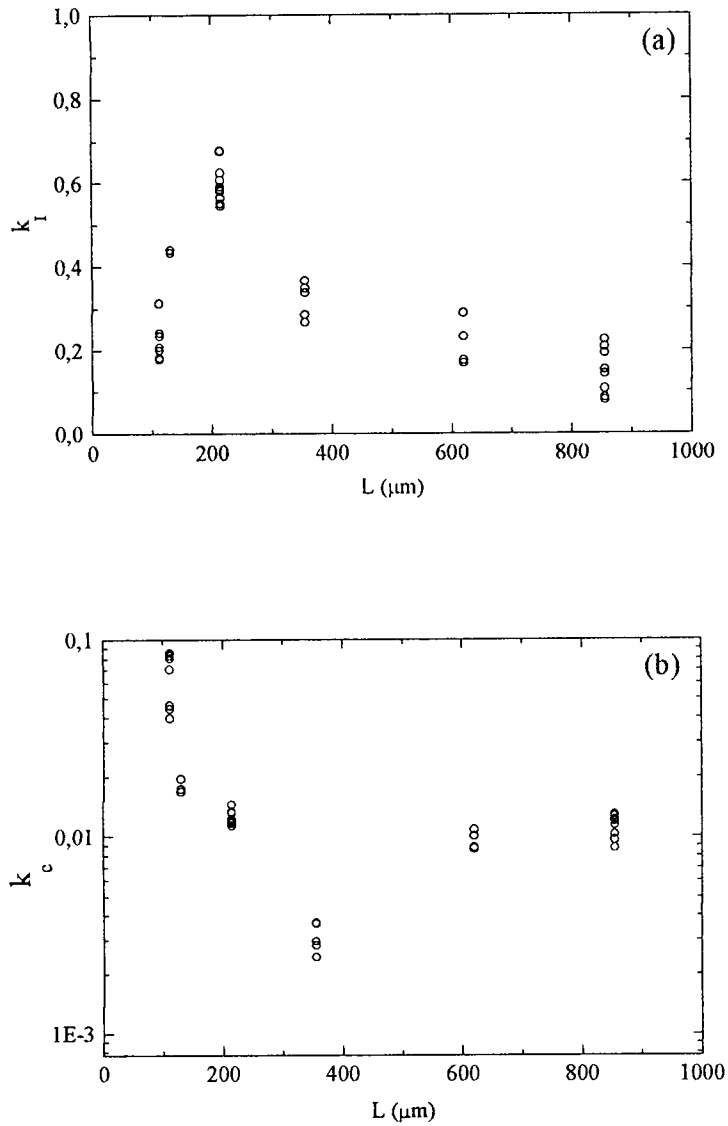


Fig.VI- 9: Relación de los parámetros k_I y k_C con el espesor de la lámina.

VI.4.2. Ajustes para distintas temperaturas

Se realizaron experiencias para temperaturas de 25 a 80°C, a intervalos de 10°C, en una lámina de hierro paladiada de 112 μm de espesor, con el fin de determinar la energía de activación del hidrógeno en hierro. En la Fig.VI- 10 se muestra la evolución del logaritmo del coeficiente de difusión en función de la inversa de la temperatura, predicho por el modelo de mezcla. Este modelo predice una energía de activación $Q = (4,7 \pm 0,35)$

kJ mol^{-1} y un $D_0 = (6,35 \pm 0,82) \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. Este es un valor de energía de activación muy próxima a la predicha por el modelo de esferas rígidas ($Q=5,4 \text{ kJ mol}^{-1}$)⁽²⁾⁻⁽⁴⁾. Existe en los datos volcados en la Fig.VI- 10 una dispersión superior que la que se observa en probetas de paladio cuando se estudia la evolución del coeficiente de difusión en función de la temperatura. Esto se debe a que este sistema tiene una energía de activación inferior (del orden de los 5 kJ mol^{-1} frente a $22,69 \text{ kJ mol}^{-1}$ obtenidos en paladio empleando también el modelo de mezcla). La dispersión de valores en hierro también está asociada al hecho de que, en este sistema, el ruido electroquímico toma mayor peso debido a corrientes de permeación considerablemente inferiores que las correspondientes a las medidas en láminas de paladio.

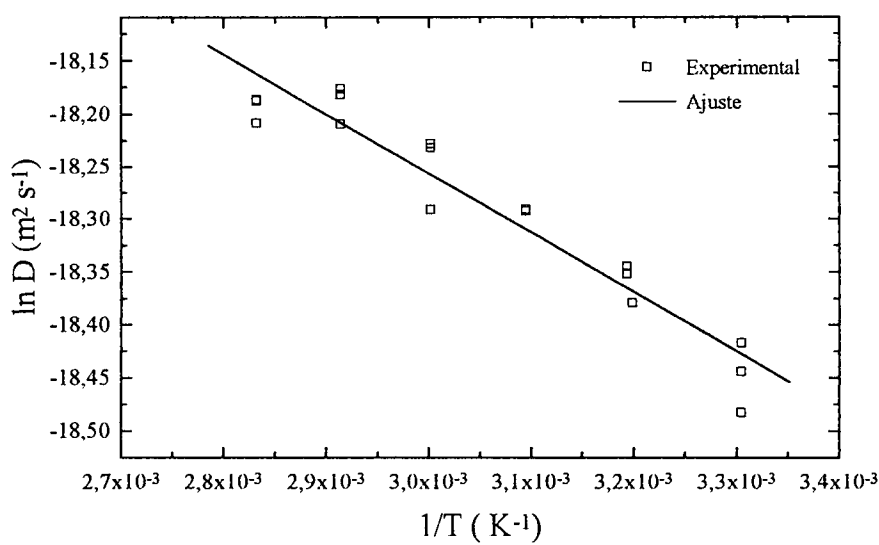


Fig.VI- 10: Evolución del logaritmo del coeficiente de difusión en función de la inversa de la temperatura, predicha por el modelo de mezcla. Fe/Pd 112 μm , 0,1 M NaOH.

Además se analizó cómo varían los parámetros de la mezcla k_1 y k_c en función de la temperatura. En la Fig VI- 11 se realizó el gráfico de Arrhenius para el parámetro $(1-k_1)$ y en la Fig.VI- 12 se muestra la dependencia de la densidad de corriente de carga con la inversa de la temperatura. Considerando que $\alpha_H \approx \alpha_V$ y que $j_0^{\text{cc}} = j_H^{\text{cc}} + j_V^{\text{cc}}$; teniendo en cuenta la expresión de k_1 se llega a que $1-k_1 = 2 j_H^{\text{cc}} / j_0^{\text{cc}}$, con lo que se puede calcular la energía de activación aproximada para la reacción de Heyrovsky que es igual a $18,9 \text{ kJ mol}^{-1}$.

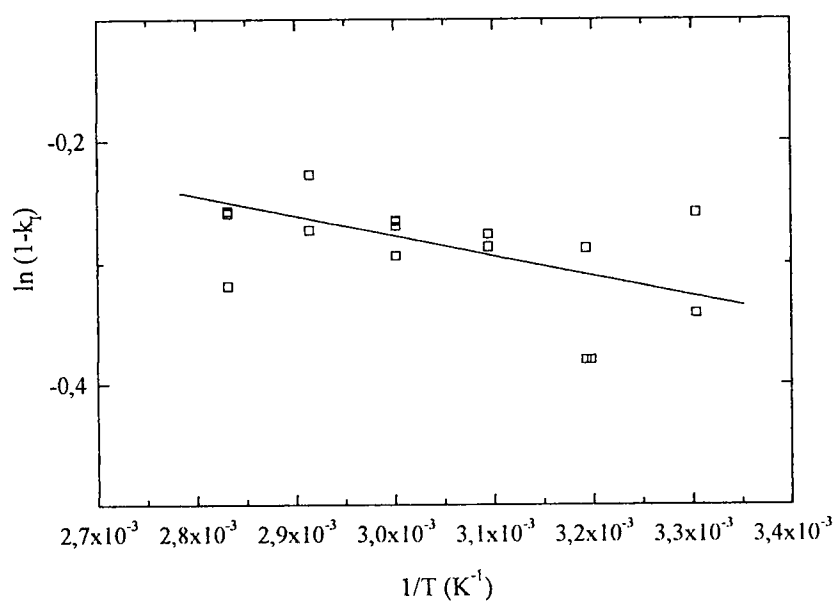


Fig.VI- 11: Evolución de $1-k_l$ con la inversa de la temperatura, en una lámina de hierro paladiada de $112 \mu\text{m}$ de espesor. $(1-k_l) = (1,24 \pm 0,27) \exp[-(1,4 \pm 0,6) \text{kJ/RT}]$.

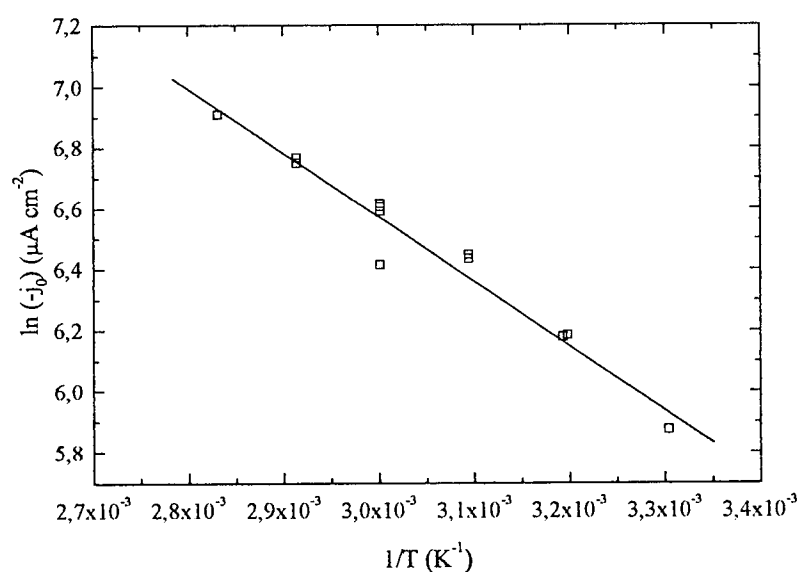


Fig.VI- 12: Evolución de la corriente de carga con la inversa de la temperatura, en una lámina de hierro paladiada de $112 \mu\text{m}$ de espesor. $-j_0 = (4,04 \pm 1,05) 10^5 \exp[-(17,5 \pm 0,7) \text{kJ/RT}] \mu\text{A cm}^{-2}$.

En la Fig VI- 13 puede observarse la dependencia de k_c con la inversa de la temperatura. El parámetro k_c tiende a disminuir con la temperatura con lo que los diagramas se vuelven más a flujo, sin embargo esta variación es despreciable. Esto predice que en estas experiencias los espectros estén fuertemente corridos a concentración; y en efecto, todas resultan ajustables empleando la función de transferencia a concentración $H_c(\omega)$ con constante de campo infinita, acompañada de un factor de escala que contempla el fenómeno de fuga de hidrógeno gaseoso sobre la superficie de carga.

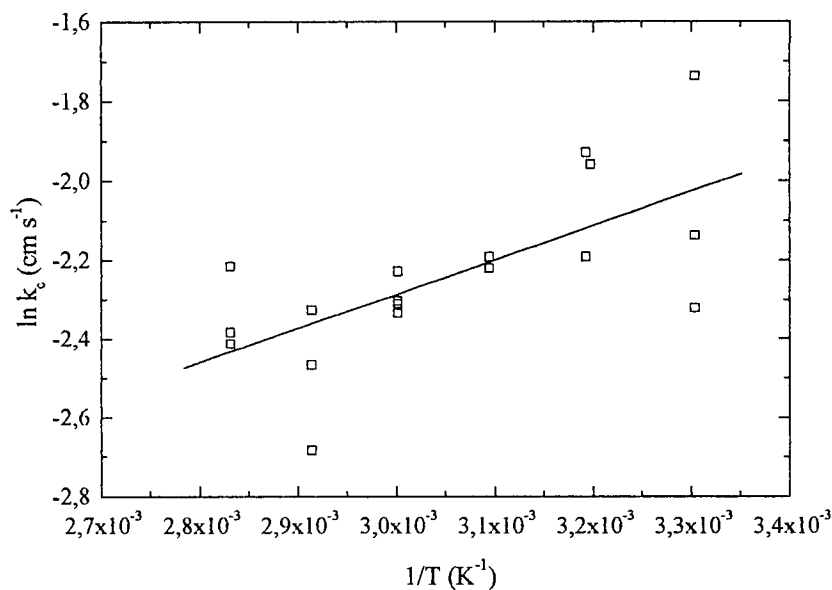


Fig.VI- 13: Evolución del parámetro k_c con la inversa de la temperatura, en una lámina de hierro paladiada de 112 μm de espesor. . $k_c=(1,9 \pm 1,1) 10^{-2} \exp[(4,7 \pm 1,6)kJ/RT] \text{ cm s}^{-1}$.

En la Fig.VI- 14 puede observarse uno de estos espectros ajustado por el modelo de concentración. Corresponde a una temperatura de 80°C, en una lámina de hierro paladiada de 112 μm de espesor. En la misma se muestran el coeficiente de difusión y el factor de escala ajustados.

Se estudió la evolución del logaritmo natural del coeficiente de difusión con la inversa de la temperatura, empleando ahora el modelo de concentración. Esto se muestra en la Fig.VI- 15 , con círculos se ve lo obtenido por medio del modelo de concentración, mientras que con cuadros se muestra la evolución según el modelo de mezcla. Se observa que los coeficientes de difusión obtenidos por este modelo son algo superiores. La energía

de activación obtenida por el modelo de concentración es de $3,4 \text{ kJ mol}^{-1}$, algo inferior al valor de $4,7 \text{ kJ mol}^{-1}$ predicho por el modelo de mezcla.

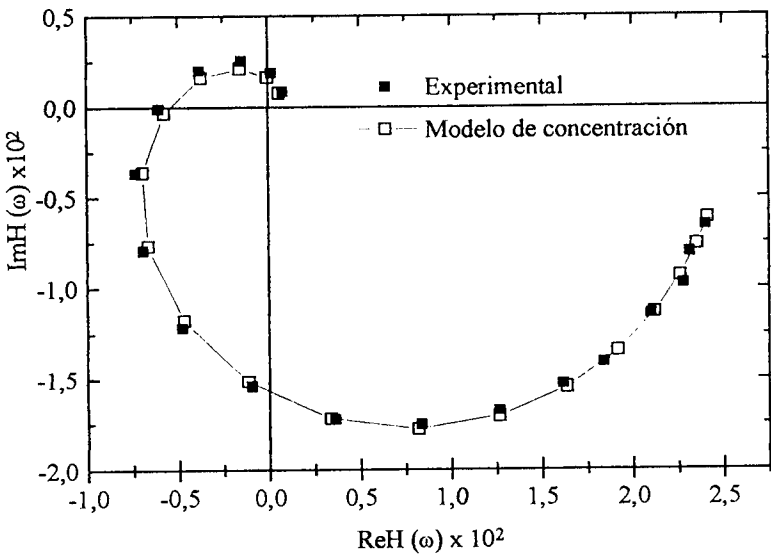


Fig.VI- 14: Ajuste con el modelo de concentración en una lámina de hierro paladada de 112 μm de espesor una temperatura de 80°C. $D=(1,05\pm0,07) \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. $E \text{ (factor de escala)}=(2,7\pm0,3) \cdot \text{s cm}^{-1}$.

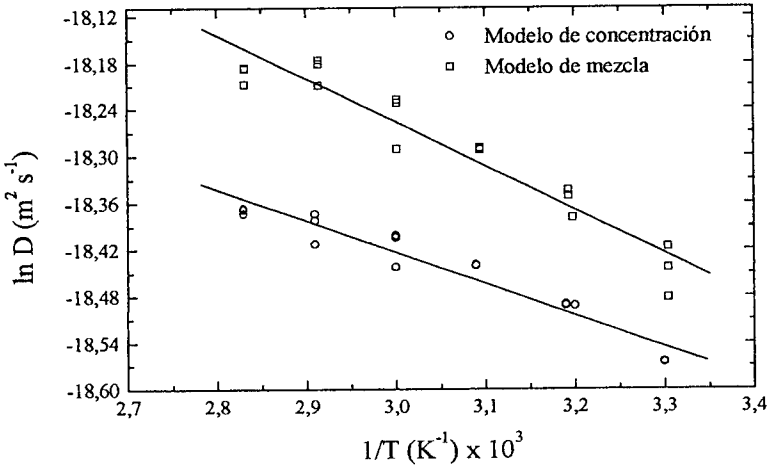


Fig.VI- 15: Evolución del logaritmo natural del coeficiente de difusión con la inversa de la temperatura, predicho por el modelo de concentración (círculos) $D=(3,38\pm0,11) \cdot 10^{-8} \exp[-(3,4\pm0,2)/RT]$. Se muestra además la evolución predicha por el modelo de mezcla (cuadrados).

Este valor inferior de la energía de activación se debe a que el modelo de mezcla asigna una pequeña componente a flujo. La función de transferencia a flujo está retrasada en frecuencia respecto a la de concentración (ver Fig.VI- 16). Si sólo se emplea la función de transferencia de concentración sin esta componente extra, el ajuste interpretará este retraso asignando un coeficiente de difusión algo menor.

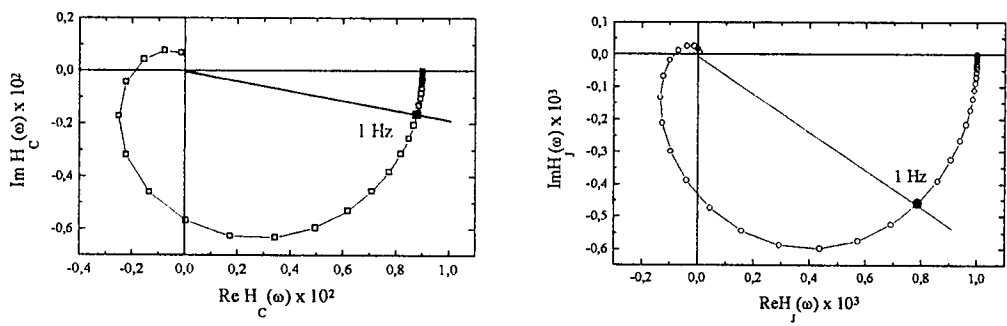


Fig.VI- 16: *Corrimiento en frecuencia entre las funciones de transferencia de flujo y concentración teórica para una constante de campo infinita. $L = 112 \mu\text{m}$, $D = 9 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$.*

VI.5. Proporción de mezcla para carga en medio básico y ácido

En la mayoría de las experiencias se realizó la carga empleando como electrolito NaOH 0,1M (solución básica). Sin embargo, en algunas se empleó H₂SO₄ 0,1N (solución ácida). La proporción de mezcla de los espectros experimentales está dada por los parámetros k_i y k_c , influenciados por las reacciones de hidrógeno sobre la cara de carga de la probeta. Experimentalmente se observa que cuando se realiza la carga en medio ácido se obtienen corrientes de permeación mayores que en medio básico. De existir diferencias entre las proporciones de mezcla según el medio de carga se debe apreciar corrimientos en frecuencias en los espectros y diferencias de tamaños. En la Fig.VI- 17 pueden observarse dos diagramas correspondientes a una lámina de hierro paladiada de 112 μm . La curva con cuadrados corresponde a una experiencia realizada con carga en medio básico, mientras que con círculos en medio ácido. En ambas experiencias se usaron los mismos potenciales de carga y detección, -1,850 V_{ESS} y -0,300 V_{ESS} respectivamente. Ambas experiencias se realizaron a una temperatura de 25°C. Se aprecia un cambio del módulo para las distintas frecuencias y un pequeño corrimiento en frecuencias. La

realizada en medio ácido está ligeramente adelantada respecto a la realizada en medio básico. Esto significa que el realizado en medio ácido estará más corrido a concentración que el realizado en medio básico. Si estos se ajustan a concentración se obtienen los siguientes valores para los coeficientes de difusión, $8,64 \cdot 10^{-9} \text{ m s}^{-1}$ y $9,49 \cdot 10^{-9} \text{ m s}^{-1}$ para carga básica y ácida respectivamente.

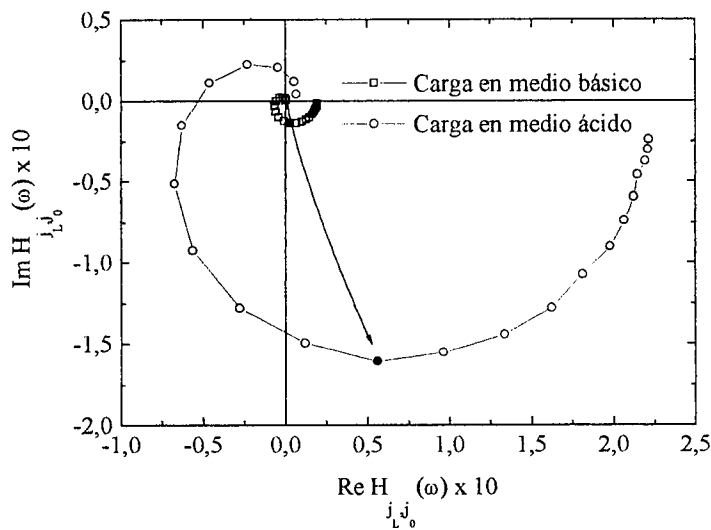


Fig.VI- 17: Dos espectros correspondientes a una lámina de 112 μm a 25°C, con iguales potenciales de carga y detección (-1,850 V_{ESS} y -0,300 V_{ESS} respectivamente).

VI.6. Alcances y limitaciones

El modelo de mezcla consigue ajustar la totalidad de los espectros realizados, pero debe incluirse la posibilidad de desorción electroquímica. Esto se traduce en que el parámetro k_1 tome valores menores a la unidad, contrariamente a lo que ocurriría en láminas de paladio donde este tipo de reacción esta inhibida. Si bien la movilidad del hidrógeno en hierro es elevada, este alberga en su interior concentraciones inferiores de hidrógeno.

Esta afinidad menor por el hidrógeno, se aprecia en corrientes de permeación significativamente inferiores, afectando fuertemente los módulos de los espectros. Mientras que en paladio a bajas frecuencias se llegaba casi a la unidad, en hierro paladiado se obtienen módulos unas cien veces menores.

Cuando se determinó la energía de activación del hidrógeno en paladio la exactitud resultó sorprendente. En láminas de hierro paladiado, si bien la determinación es muy buena, la dispersión fue muy superior y está asociada a la baja energía de activación en el hierro.

Algunos autores proponen recubrimientos de paladio muy superiores a los empleados en este trabajo. Experimentalmente se observó que depósitos de paladio delgados resultan más aptos, comprobándose esto numéricamente. Aún para recubrimientos de paladio realmente pobres y hasta incompletos se consiguen muy buenos resultados, puesto que finalmente las zonas recubiertas (seguramente mayores a las descubiertas), apantallan casi por completo las posibles zonas ausentes de paladiado. No obstante se observó experimentalmente que en ocasiones los paladiados parecen deteriorarse con el transcurso de las horas. Experimentalmente se observa un retraso en frecuencia. Es probable que con el transcurso de las horas comience a desprenderse parte del depósito por el paso del hidrógeno, o por una disolución del paladio favorecida por el potencial anódico aplicado.

El modelo de mezcla puede interpretarse como colocar dos funciones de transferencia a flujo y concentración en paralelo. Las funciones de transferencia a flujo y concentración tienen diferentes respuestas en frecuencias. A altas frecuencias la respuesta será mayoritariamente a concentración, mientras que a bajas a flujo. Esto explica cómo en dos espectros con importantes corrimientos en frecuencia, el modelo de mezcla puede predecir coeficientes de difusión casi idénticos.

VI.7. Referencias

- (1).- E.A. Crespo. *Estudio de la permeación de hidrógeno en hierro puro por espectroscopía de impedancia electroquímica*. Univ. Nac. Gen. S. Martín. Inst. de Tecn. Rep. Arg. (1996).
- (2).- C. Wert, C. Zener. *Phys. Rev.*, 76, 1169, (1949).
- (3).- C. Zener. *Journal of Appl. Phys.*, 22, 372, (1951).
- (4).- A. Ferro. *Journal of Appl. Phys.*, 28, 895, (1957).

Capítulo VII

VII. Hierro/óxido

En este Capítulo se analizarán los espectros obtenidos en láminas de hierro pasivas, se discutirán los mecanismos de transporte del hidrógeno en las películas de óxido y luego se propondrán algunos modelos para su interpretación.

VII.1. La película pasiva

Una vez montada la celda, la lámina de hierro puro tendrá sus caras en contacto con las soluciones electrolíticas (NaOH 0,1M). Se procederá a la anodización de la superficie de detección a potenciales del orden de $-0,600 V_{ESS}$ a $-0,200 V_{ESS}$ generándose sobre esta cara una película pasiva. Se observa que tras la aplicación del potencial sube rápidamente la corriente debido a la disolución activa del metal, y conforme se vaya formando la película pasiva dicha corriente disminuirá puesto que la misma forma una barrera cinética al proceso de disolución. La película pasiva aumenta su espesor con un crecimiento logarítmico, y tras varias horas se obtiene un espesor cuasi estacionario. Dicho estado se traducirá en una corriente anódica estable. Luego se aplica el potencial catódico en la celda de carga comenzando la difusión del hidrógeno.

Las películas pasivas poseen espesores extremadamente pequeños (algunos nm)⁽¹⁾,⁽³⁾. Esto, asociado a su naturaleza semiconductor y al potencial anódico aplicado, genera dentro de la película pasiva un campo eléctrico muy intenso (10^6 a $10^7 V cm^{-1}$)⁽²⁾⁻⁽⁶⁾. El hidrógeno, tras atravesar la interfaz hierro óxido se ve influenciado por este campo, y en algún lugar antes de alcanzar el electrolito perderá su electrón y se oxidará.

La pasividad por polarización anódica implica la formación de algún compuesto insoluble (un óxido) sobre la superficie del electrodo. Para que la reacción continúe los iones metálicos deben atravesarlo, y si su estructura cristalina es compacta y dificulta o impide la difusión de los iones, se habrá logrado la pasividad. En otras palabras, aunque la reacción es termodinámicamente factible se ha interrumpido cinéticamente. Del mismo modo que la película inhibe la oxidación de los átomos de hierro y obliga a estos iones a

realizar una difusión a través del óxido, inhibirá también la oxidación del hidrógeno y obligará a los protones a difundir por este medio antes de alcanzar el electrolito.

El transporte de protones dentro de la película pasiva es por migración debida al campo eléctrico (Fromhold *et al*⁽⁷⁾). Se propone que dentro de la película pasiva el flujo de protones resulte proporcional a su concentración, siendo la constante de proporcionalidad una función exponencial del campo eléctrico. El modelo de Fromhold propone una ley de transporte del siguiente tipo :

$$J=kc \text{ , } k=\frac{D\exp(eEa/KT)}{2a}$$

Donde k es el factor de proporcionalidad entre el flujo J y la concentración c, y esta constante de proporcionalidad depende de: D el coeficiente de difusión de los protones en el óxido, “e” la carga eléctrica del protón, el campo eléctrico E, y T la temperatura (siendo K la constante de Boltzman), mientras que “a” es el parámetro de red del medio que se asume por simplicidad como un retículo cúbico.

Sin lugar a dudas la estructura cristalina compleja de estos óxidos no está contemplada en el modelo de Fromhold. De cualquier modo se espera una proporcionalidad entre el flujo y la concentración como ley de transporte dentro de la película pasiva⁽⁸⁾⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾.

VII.2. Funciones de transferencias en láminas de hierro pasivas

Considérese un flujo de protones moviéndose según la ecuación de Fromhold dentro de un medio polarizado (óxido). Si no existen ni sumideros ni fuentes de protones, por la ecuación de continuidad (conservación de la masa) se tiene que :

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{J} = -\frac{\partial c}{\partial t}$$

Para un caso unidimensional como el que se trata aquí, donde el flujo sólo tiene dirección x, la divergencia del vector de flujo se transforma en la derivada parcial de éste respecto a la coordenada x. De este modo empleando la relación entre flujo y concentración se tendrá la siguiente ecuación diferencial para la concentración de protones dentro de la película pasiva :

$$\frac{\partial c}{\partial x} = -\frac{1}{k} \frac{\partial c}{\partial t}$$

ec.VII- 1

Se está abordando un problema en el cual se tiene transporte de materia a través de dos medios, en el primero, el hierro, el transporte obedece a la ecuación de difusión mientras que en el segundo, el óxido, a la ecuación diferencial anterior.

Estas ecuaciones diferenciales asociadas a esta “bilamina” deben acompañarse de condiciones de contorno. Se propone a la entrada una concentración arbitraria $c(0,t)$. En la interfaz hierro/óxido, una igualdad de flujos asociado al hecho de que en dicha superficie se conserva la masa. Además, se propone equilibrio en esta interfaz, una igualdad entre los potenciales químicos que se traduce a una proporcionalidad entre concentraciones a ambos lados de la superficie.

Para hallar las funciones de transferencia se comienza transformando en Fourier la variable t de la ecuación de difusión válida en el hierro. Empleando las propiedades de la transformada de una derivada se llega a la siguiente ecuación diferencial :

$$\frac{\partial^2 c_{Fe}(x,\omega)}{\partial x^2} = \frac{i\omega}{D} c_{Fe}(x,\omega)$$

ec.VII- 2

Donde $c_{Fe}(x,\omega)$ es la transformada de Fourier en t de la concentración de hidrógeno en hierro, ω es el parámetro de Fourier asociado, mientras que D_{Fe} será el coeficiente de difusión de hidrógeno en hierro.

La solución de esta ecuación diferencial será de la forma :

$$c_{Fe}(x,\omega) = A(\omega)e^{\alpha x} + B(\omega)e^{-\alpha x}$$

ec.VII- 3

donde $\alpha = \sqrt{\frac{i\omega}{D}}$. $A(\omega)$ y $B(\omega)$ se obtendrán de las condiciones de contorno.

Por otro lado si se transforma en la variable t la ecuación de movimiento del óxido (ec.VII- 1), se tendrá la siguiente ecuación diferencial :

$$\frac{\partial c_{ox}(x,\omega)}{\partial x} = -\frac{i\omega}{k} c_{ox}(x,\omega)$$

ec.VII- 4

Donde $c_{ox}(x,\omega)$ es la transformada de Fourier en t de la concentración de protones en el óxido, mientras que k es el factor de proporcionalidad entre flujo y concentración válido en este medio.

La solución de esta ecuación diferencial será de la forma :

$$c_{ox}(x,\omega) = E(\omega)e^{-i\omega x/k}$$

A continuación se aplican las condiciones de contorno a fin de eliminar las constantes aún indeterminadas; llegándose de este modo a expresiones de las concentraciones transformadas en el hierro y el óxido.

$$c_{Fe}(x,\omega) = \frac{D\alpha k_i \cosh \alpha(L-x) + k \sinh \alpha(L-x)}{D\alpha k_i \cosh(\alpha L) + k \sinh(\alpha L)}$$

$$c_{ox}(x,\omega) = \frac{D\alpha e^{i\omega(L-x)/k}}{D\alpha k_i \cosh(\alpha L) + k \sinh(\alpha L)}$$

donde en $x=L$ se halla la interfaz hierro óxido, y k_i es el factor de proporcionalidad entre la concentración de hidrógeno en hierro y de protones en el óxido (constante de interfaz). Se ha tomado arbitrariamente el valor de $c(0,\omega)=1$ puesto que a la hora de calcular las funciones de transferencia este valor se simplifica independientemente de su forma.

Pueden obtenerse las expresiones para los flujos en ambos medios a partir de las ecuaciones anteriores :

$$J_{Fe}(x,\omega) = D\alpha \frac{D\alpha k_i \sinh[\alpha(L-x)] + k \cosh[\alpha(L-x)]}{D\alpha k_i \cosh(\alpha L) + k \sinh(\alpha L)}$$

$$J_{ox}(x,\omega) = \frac{kD\alpha e^{i\omega(L-x)/k}}{D\alpha k_i \cosh(\alpha L) + k \sinh(\alpha L)}$$

En el Capítulo II se definieron las funciones de transferencia a flujo (cociente del flujo transformado a la salida sobre el flujo transformado de entrada) y concentración (cociente del flujo transformado de salida sobre la concentración transformada de entrada). También se definió la función de transferencia de vínculo (cociente del flujo transformado a la entrada sobre la concentración transformada a la entrada). La concentración y flujo transformados a la entrada ($x=0$) es :

$$c_{Fe}(0,\omega) = 1$$

$$J_{Fe}(0,\omega) = D\alpha \frac{D\alpha k_i \sinh(\alpha L) + k \cosh(\alpha L)}{D\alpha k_i \cosh(\alpha L) + k \sinh(\alpha L)}$$

Con lo que la función de transferencia de vínculo es igual a :

$$H_V(\omega) = D\alpha \frac{D\alpha k_i \sinh(\alpha L) + k \cosh(\alpha L)}{D\alpha k_i \cosh(\alpha L) + k \sinh(\alpha L)}$$

En $x=L$ se halla la interfaz hierro óxido; el óxido tiene un espesor L_{ox} . Se considera como salida la posición $L+L_{ox}$, por lo tanto el flujo en ese punto será :

$$J_{ox}(L + L_{ox}, \omega) = \frac{kD\alpha e^{-i\omega L_{ox}/k}}{D\alpha k_i \cosh(\alpha L) + k \sinh(\alpha L)}$$

De este modo la función de transferencia a flujo y concentración resultan ser :

$$H_J(\omega) = \frac{k e^{-i\omega L_{ox}/k}}{k \cosh(\alpha L) + D\alpha k_i \sinh(\alpha L)}$$

$$H_C(\omega) = \frac{D\alpha k e^{-i\omega L_{ox}/k}}{k \sinh(\alpha L) + D\alpha k_i \cosh(\alpha L)}$$

ec.VII- 5

Como el espesor de la capa de óxido es de algunas unidades de nm pueden tomarse los términos exponenciales como la unidad. También puede interpretarse que la oxidación del hidrógeno ocurre en la interfaz hierro óxido, en ese caso la corriente de detección debe tomarse proporcional al flujo en $x=L$ y no en $x=L+L_{ox}$. Esta consideración llevará automáticamente a la desaparición del término exponencial.

Si se propone como una nueva constante k el cociente de las constantes de campo e interfaz k/k_i se tiene que :

$$H_J(\omega) = \frac{k}{k \cosh(\alpha L) + D\alpha \sinh(\alpha L)}$$

$$H_C(\omega) = \frac{D\alpha k}{k \sinh(\alpha L) + D\alpha \cosh(\alpha L)}$$

ec.VII- 6

Que son precisamente las desarrolladas en el Capítulo II, cuando se imponían constantes de campo finitas sobre la superficie de detección. Es interesante observar cómo en este tratamiento se llega a estas expresiones considerando la película pasiva como un medio de transporte, mientras que en las expresiones obtenidas en el Capítulo II la película pasiva sólo actúa imponiendo una condición de contorno.

A la hora de los ajustes se necesitan las expresiones de su partes real e imaginaria, que para flujo son :

$$\begin{cases} \operatorname{Re} H_J(\omega) = kA / (A^2 + B^2) \\ \operatorname{Im} H_J(\omega) = -kB / (A^2 + B^2) \end{cases}$$

$$A = k \cosh(\alpha L) \cos(\alpha L) + D \sqrt{\frac{\omega}{2D}} [\sinh(\alpha L) \cos(\alpha L) - \cosh(\alpha L) \sin(\alpha L)]$$

$$B = k \sinh(\alpha L) \sin(\alpha L) + D \sqrt{\frac{\omega}{2D}} [\sinh(\alpha L) \cos(\alpha L) + \cosh(\alpha L) \sin(\alpha L)]$$

ec.VII- 7

Mientras que para concentración se tiene que:

$$\begin{cases} \operatorname{Re} H_C(\omega) = Dk \sqrt{\frac{\omega}{2D}} (A + B) / (A^2 + B^2) \\ \operatorname{Im} H_J(\omega) = Dk \sqrt{\frac{\omega}{2D}} (A - B) / (A^2 + B^2) \end{cases}$$

$$A = k \sinh(\alpha L) \cos(\alpha L) + D \sqrt{\frac{\omega}{2D}} [\cosh(\alpha L) \cos(\alpha L) - \sinh(\alpha L) \sin(\alpha L)]$$

$$B = k \sinh(\alpha L) \sin(\alpha L) + D \sqrt{\frac{\omega}{2D}} [\cosh(\alpha L) \cos(\alpha L) + \sinh(\alpha L) \sin(\alpha L)]$$

VII.3. Detalle de lo medido

En las siguientes tablas, al igual que en los Capítulos V y VI, se muestran la totalidad de las experiencias realizadas sobre este sistema. En idéntico formato cada tabla tendrá un encabezado con la misma información que en los casos anteriores.

Lámina 1: (Tabla 1)

0,1M NaOH/Fe/Ox/0,1M NaOH L= 100 μm - S= 3cm²					
Archivo	T (°C)	E _θ (V _{ESS})	j _θ (μA cm ⁻²)	E _L (V _{ESS})	j _L (μA cm ⁻²)
FeOx25a	25	-1,750	-295,8	-0,600	0,52
FeOx25b	"	"	-230	"	0,48
FeOx25c	"	"	-156,7	-0,590	0,47
FeOx25d	"	"	-142,5	-0,400	0,83
FeOx25e	"	"	-136,7	"	0,69
FeOx25f	"	"	-126,7	-0,200	0,90
FeOx25g	"	"	-126,7	-0,200	0,90
FeOx25h	"	"	-123,3	"	0,78

Lámina 2: (Tabla 2)

0,1M NaOH/Fe/Ox/0,1M NaOH L= 100 μm - S= 1cm ²					
Archivo	T (°C)	E ₀ (V _{ESS})	j ₀ (μA cm ⁻²)	E _L (V _{ESS})	j _L (μA cm ⁻²)
FeOx013	25	-1,750	-392	-0,600	0,358
FeOx014	"	"	-418	"	0,350
FeOx015	"	"	-364	"	0,280
FeOx016	"	"	-369	"	0,285
FeOx017	"	"	-363	-0,400	0,293
FeOx018	"	"	-360	"	0,295
FeOx019	"	"	-363	"	0,252
FeOx020	"	"	-370	"	0,240
FeOx021	"	"	-380	-0,200	0,287
FeOx022	"	"	-384	"	0,270
FeOx023	"	"	-298	"	0,259
FeOx024	"	"	-356	"	0,248
FeOx025	"	"	-370	-0,400	0,217
FeOx026	"	"	-370	"	0,209
FeOx027	"	"	-380	"	0,190
FeOx028	"	"	-398	-0,600	0,121
FeOx029	"	"	-400	"	0,150

Lámina 3: (Tabla 3)

0,1M NaOH/Fe/Ox/0,1M NaOH L= 100 μm - S= 1cm ²					
Archivo	T (°C)	E ₀ (V _{ESS})	j ₀ (μA cm ⁻²)	E _L (V _{ESS})	j _L (μA cm ⁻²)
FeOx030	25	-2,200	-1000	-0,250	0,184
FeOx031	"	-2,000	-1500	-0,200	0,43
FeOx032	"	"	"	"	"
FeOx033	"	-1,800	-760	"	0,59
FeOx034	"	"	-743	"	0,765
FeOx035	30	-1,700	-474	"	0,68
FeOx036	"	"	-474	"	0,68
FeOx037	"	"	-492	"	0,719
FeOx038	"	"	-477	"	0,85
FeOx039	"	-1,600	-205	"	0,73
FeOx040	"	"	-178	"	0,85
FeOx041	50	"	-393	"	1,56
FeOx042	"	"	-394	"	1,43

Lámina 4: (Tabla 4)

0,1M NaOH/FcMono/Ox/0,1M NaOH L= 215 μm - S= 3cm ²					
Archivo	T (°C)	E ₀ (V _{ESS})	j ₀ (μA cm ⁻²)	E _L (V _{ESS})	j _L (μA cm ⁻²)
Femono01	25	-2,000	-910	-0,200	3
Femono02	"	-1,800	-274	"	3,6
Femono03	"	"	-360	"	2,73
Femono04	"	"	-431	"	2,52
Femono05	"	"	-450	"	2,5
Femono06	"	-1,600	-86	"	2,71
Femono07	"	"	-65	"	2,98
Femono08	"	"	-36,7	"	4
Femono09	"	"	-33,5	"	4,1
Femono10	"	"	-55	"	4,03
Femono11	"	"	-28,6	"	4,44
Femono12	"	"	-29	"	4,01
Femono13	30	-1,800	-43	"	5,9
Femono14	"	-1,650	-105	"	6,24
Femono15	"	-1,750	-266	"	6,55
Femono16	"	-1,800	-480	"	6,97
Femono17	"	"	-1040	"	8,2
Femono18	"	"	-650	"	10

Sin lugar a dudas este sistema resulta el más problemático a la hora de realizar experiencias, debido a las muy bajas corrientes de permeación. Esto origina que el ruido electroquímico se manifieste durante las experiencias. La corrientes de permeación bajas imponen además limitaciones a los espesores de probeta, puesto que a fin de tener mejores corrientes de base debe recurrirse a espesores pequeños (no superiores a 200 μm). Además la existencia de constantes de campo finitas impone retrasos en frecuencias, tal como se mostró en el Capítulo IV cuando se compararon los espectros correspondientes a láminas de hierro paladiado y hierro pasivo. El retraso en frecuencias conlleva a tiempos de medidas muy largos, con lo que algunas medidas pierden validez por la gran deriva de corriente que se produce.

VII.4. Interpretación de los espectros - La distorsión de bajas frecuencias

En el Capítulo IV se anticipó cómo se afectaban los espectros con la presencia de la película pasiva (comparado con los correspondientes al hierro paladiado). Se mostró el

fuerte corrimiento en frecuencias que implicaba la presencia del óxido, interpretándose como una impedancia extra que origina este compuesto al paso del hidrógeno. Pero quizás el rasgo más distintivo de los espectros de hierro óxido es la distorsión a baja frecuencia, o una cola característica de finalización del espectro (totalmente ausente en los dos sistemas tratados). Este comportamiento a bajas frecuencias no puede ser explicado sólo con las funciones de transferencia a flujo y concentración antes deducidas. Tampoco describe este comportamiento el modelo de mezcla empleando las funciones de transferencia con constantes de campo finita. En la Fig.VII- 1 pueden verse los correspondientes ajustes con los modelo de flujo, de concentración y de mezcla sobre un diagrama experimental. Como se observa, ninguno de estos modelos describe este espectro.

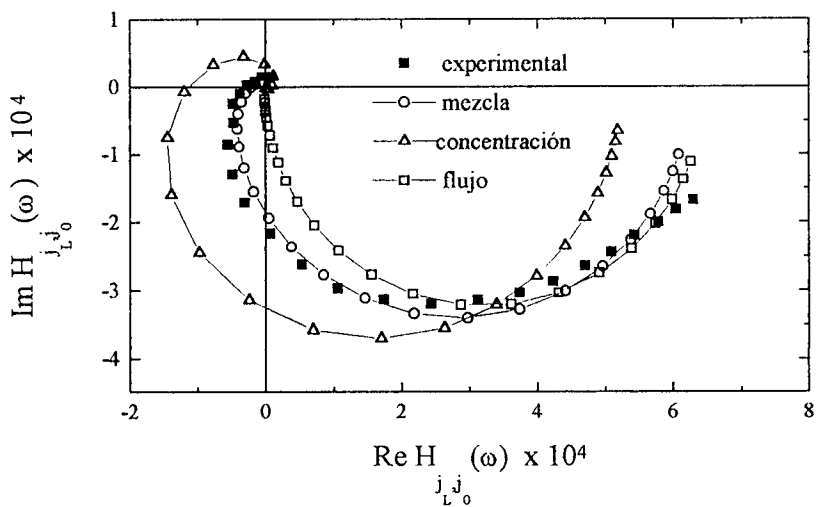


Fig.VII- 1: Ajustes realizados sobre un diagrama experimental empleando los modelos de flujo de concentración y de mezcla. (ninguno es apropiado). FeOx25b: NaOH 0,1 M. 100µm. 25°C.

El modelo de mezcla parece proporcionar un mejor ajuste, no obstante de ningún modo puede interpretar la distorsión que aparece a bajas frecuencias.

Desde luego esta distorsión es atribuible a la presencia de la película pasiva, y fue motivo de varias conjeturas con las que se arriesgó un número considerable de posibles modelos, metódicamente enfrentados a los espectros experimentales. Uno de ellos ajusta apropiadamente, dando parámetros de ajuste lo suficientemente adecuados como para ser seriamente considerado. Se mencionó que el modelo de transporte de Fromhold no

contempla en absoluto la compleja estructura de la red cristalina de la película pasiva. Menos aún la importante cantidad de defectos microestructurales que deben existir en dicha película. Es sabido que estos óxidos crecen más rápidamente sobre los bordes de grano o donde existan acumulaciones de defectos en el hierro, puesto que allí se favorece la disolución anódica del metal⁽¹¹⁾. También resultaría plausible que las orientaciones de las estructuras cristalinas que se generen en óxido estén influenciadas por las orientaciones de los bordes de grano, pudiendo ser anisotrópicas las propiedades de transporte del hidrógeno. Bajo estas hipótesis podría imaginarse la película pasiva lo suficientemente heterogénea como para albergar en su interior constantes de campo diferentes. Esta idea llevaría a pensar que el espectro resultante puede ser una superposición de espectros simples, y de esta suma surgiría la distorsión a bajas frecuencias.

Se trata entonces de un problema de difusión tridimensional donde se tiene un medio, el hierro, cumpliendo la ley de Fick. Como condiciones de contorno se impone nulidad de los flujos laterales, una concentración arbitraria en $x=0$ y una concentración variable a la salida ($x=L$) dada por alguna distribución de constantes de campo $J(L,y,z,t)=k(y,z)c(L,y,z,t)$. Esencialmente es el mismo problema que se trató en el Capítulo VI, cuando se analizó el efecto que tenía sobre los espectros un paladiado incorrecto donde quedasen zonas de hierro descubierto. La única diferencia con esta situación es que en vez de ser una colección de constantes de campo finitas e infinitas, ahora debe tratarse una distribución de constantes de campo finitas solamente. Como en el caso anterior, el problema no resulta analítico y para su resolución se recurre nuevamente a la técnica de diferencias finitas.

Si se imagina entonces la presencia de esta cola como debida a la superposición de dos o más espectros simples, se puede interpretar que la situación más favorable para la formación de esta cola será cuando existan zonas muy diferenciadas con constantes de campo finitas diferentes. Una situación de este tipo será cuando en una lámina un porcentaje de su área tenga un valor de constante dado, mientras que la fracción restante otro. Concretamente imagínese una lámina de 100 μm de espesor, según el eje x , dirección de propagación del hidrógeno; mientras que sus dimensiones en el eje y son 10 veces mayor, 1000 μm . Asignando como valor del coeficiente de difusión de hidrógeno en hierro la magnitud de $9 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, imponiendo una distribución de constantes de campo

de $k=0,01 \text{ cm s}^{-1}$ de 70 % del total de la superficie de detección mientras que en el 30% restante se impone $k=0,001 \text{ cm s}^{-1}$, o que la distribución de constantes de campo es :

$$k(y)=\begin{cases} 0,01\text{cms}^{-1} & 0<y<700\mu\text{m} \\ 0,001\text{cms}^{-1} & 700\mu\text{m}<y<1000\mu\text{m} \end{cases}$$

Por ser dos zonas bien diferenciadas en primera aproximación puede interpretarse que la función de transferencia resultante es la suma de dos funciones simples de constante de campo homogénea :

$$H_J(\omega, k(y)) = 0,7H_J(\omega, k = 0,01) + 0,3H_J(\omega, k = 0,001)$$

En la Fig.VII- 2 se muestra el diagrama de Nyquist resultante de esta aproximación, acompañado de los dos diagramas que se suman para formarlo. Puede observarse cómo aparece una distorsión a bajas frecuencias. Si con este tipo de ecuaciones se realiza un programa de ajustes, se consigue ajustar la forma de los espectros pero con parámetros inapropiados, típicamente coeficientes de difusión muy bajos.

Un tratamiento más exacto exigió el uso de diferencias finitas. En la misma figura se muestra el diagrama correspondiente a esta distribución de constantes de campo. Se puede afirmar que para un rango amplio de distribuciones de campo en diferentes geometría y valores, en ninguna de las corridas realizadas pudo observarse la presencia de distorsiones a bajas frecuencias como las observadas en los diagramas experimentales. Para la mayoría de las distribuciones probadas los diagramas están muy próximos al correspondiente a una distribución homogénea con constante de campo promedio. A modo de ejemplo en la Fig.VII- 3 se muestra el diagrama correspondiente a una distribución de campo como la que se mencionó, comparándola con una donde se alternan en forma simétrica a lo largo de toda la superficie de detección el 30% de constantes bajas, acompañados estos dos diagramas con uno correspondiente a una constante de campo promedio ($k=(0,7 \times 0,01 + 0,3 \times 0,001) \text{ cm s}^{-1}$).

Nótese cómo la distribución de geometría más alternada se encuentra más cercana al diagrama de constante de campo medio. Experimentalmente se espera que de existir distribuciones de campo sobre la superficie de detección estén muy mezcladas; o sea que a la hora de ajustar deberían estar muy cerca de los valores promedios.

De este modo atribuir la distorsión de baja frecuencia a la presencia de dos o más constantes de campo sobre la superficie de detección resulta inapropiado.

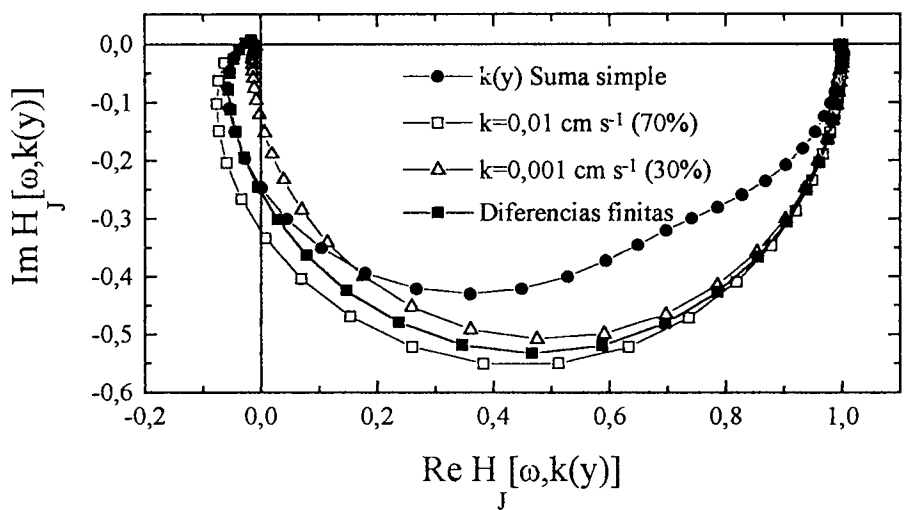


Fig.VII- 2: Diagrama resultante de la aproximación simple de sumar proporcionalmente dos diagramas con distribuciones homogéneas (círculos). Se muestran además sus dos diagramas componentes. Se muestra también el diagrama obtenido por diferencia finitas.

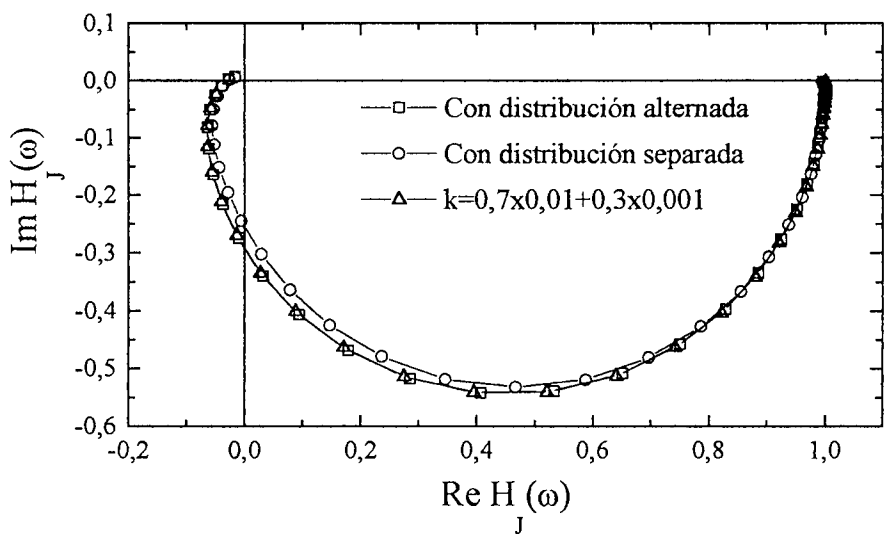


Fig.VII- 3: Diagramas correspondientes a una distribución alternada frente a una separada. Además se muestra el diagrama correspondiente a una constante de campo promedio.

VII.5. Experiencias realizadas sobre un monocristal

Paralelamente al trabajo numérico realizado por diferencias finitas, a fin de analizar los efectos que tienen sobre los diagramas posibles distribuciones de campo no uniformes, se decidió diseñar una experiencia que permitiese pensar que dentro de la película pasiva existiese una distribución de constantes de campo lo más uniformemente posible. Para lograr esto se utilizó una lámina de hierro de alta pureza muy texturada, casi al punto de ser monocristalina. En este caso, es de esperar que la película pasiva que se forma sobre la superficie de detección posea una estructura considerablemente más ordenada que la que se forma en láminas de hierro policristalinas. Una de las dificultades a enfrentar fue reducir su espesor a dimensiones razonables sin alterar su propiedad de material muy texturado. Se consiguió por medio de un electropulido que permitió reducir su espesor a un valor de 225 μm .

En los tres primeros espectros tomados, estuvo ausente la distorsión de baja frecuencia y los espectros resultaron ajustables por el modelo de mezcla empleando funciones de transferencia de flujo y concentración con constantes de campo finitas. Pero luego apareció nuevamente la distorsión de baja frecuencia nuevamente no ajustable por el modelo de mezcla.

En la Fig.VII- 4 puede observarse uno de estos tres primeros espectros acompañado de su correspondiente ajuste por el modelo de mezcla. El coeficiente de difusión ajustado, del orden de $1,2 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, está de acuerdo con lo esperado para el hierro de alta pureza.

En la tabla siguiente se observan los parámetros obtenidos por el modelo de mezcla en estas tres experiencias.

<i>Archivo</i>	<i>D(m² s⁻¹)</i>	<i>k(cm s⁻¹)</i>	<i>k_I</i>	<i>k_C(cm s⁻¹)</i>
Femono003	9,53 10 ⁻⁹	2,5 10 ⁻²	0,03	1,8 10 ⁻³
Femono04	1,16 10 ⁻⁸	3,5 10 ⁻³	0,008	4,5 10 ⁻³
Femono05	1,16 10 ⁻⁸	5,7 10 ⁻³	0,004	2,2 10 ⁻³

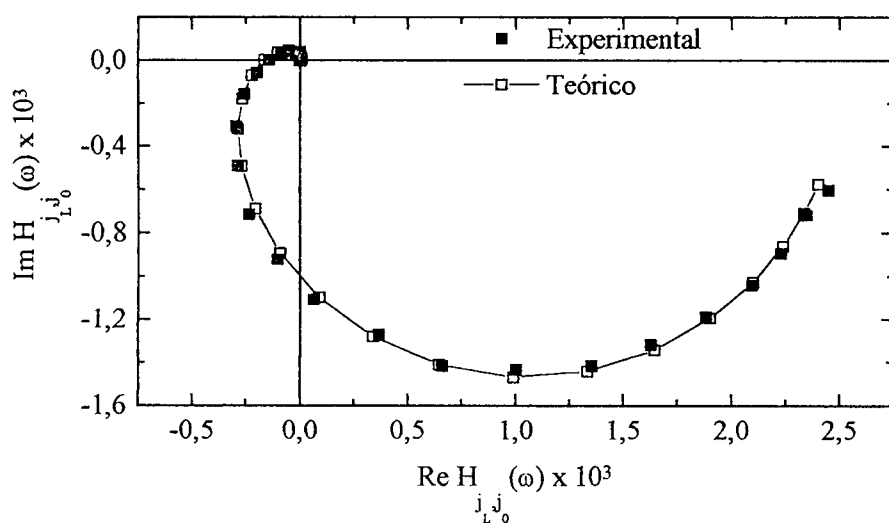


Fig.VII- 4: En las primeras experiencias realizadas sobre hierro monocristalino está ausente la distorsión de baja frecuencia y resultaron ajustables por el modelo de mezcla. $D=(1,16\pm0,02) 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. $k=(3,5\pm0,1) 10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$. $k_f=(8,08\pm0,20) 10^{-3}$. $k_c=(4,5\pm0,3) 10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$.

Las experiencias Femono01 y 02 fueron desechadas por ser muy ruidosas. A partir de la experiencia Femono06 se manifestó la cola y permaneció durante las 13 experiencias restantes.

En la Fig.VII- 5 se muestran los espectros Femono05 y Femono06, ambos consecutivos; se aprecia además de un fuerte cambio de tamaño, la aparición de la cola.

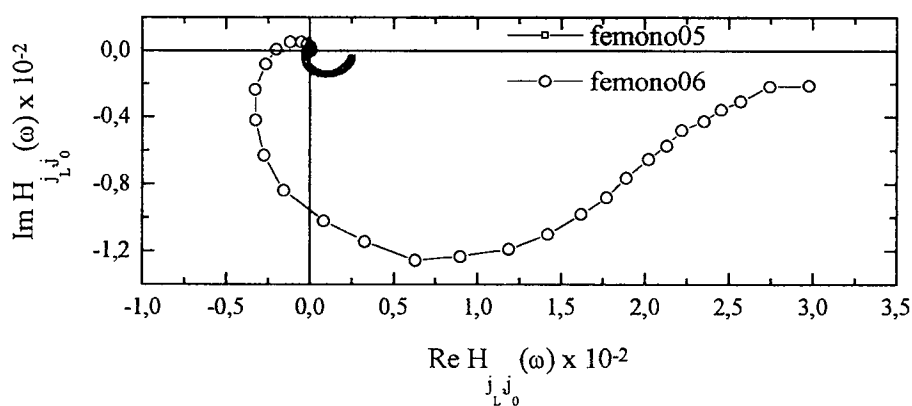


Fig.VII- 5: En dos experiencias consecutivas puede observarse cómo la distorsión a baja frecuencia aparece repentinamente. Hierro monocristalino. $L=215 \mu\text{m}$, $\text{NaOH } 0,1\text{M}$. 25°C .

Este comportamiento se interpretó del siguiente modo: en el Capítulo III se demostró que la proporción de mezcla de un espectro en presencia de constantes de campo finitas está determinada por el parámetro de mezcla k_c y la constante de campo k . En la experiencia Femono06 y sucesivas se bajó el potencial de carga, lo que condujo a una corriente de carga inferior. En la Tabla N° 4 puede observarse cómo la corriente de carga pasó de $-450 \mu\text{A cm}^2$ en la experiencia Femono05, a $-86 \mu\text{A cm}^2$ en la medida siguiente, la Femono06. Por otro lado la corriente de detección no varió con este cambio, pasó de $2,5 \mu\text{A cm}^2$ a $2,71 \mu\text{A cm}^2$ respectivamente; de hecho en la Tabla N° 4 puede observarse que la corriente de detección resultó bastante insensible al potencial de carga, contrariamente al comportamiento de la corriente de carga. Este efecto puede interpretarse del siguiente modo: aumentar la descarga de protones a la entrada no aumenta el flujo de permeación, porque estará esencialmente controlado por la constante de campo (que limitará fuertemente estos flujos).

Resumiendo, variar el potencial de carga significa variar la proporción de mezcla a través de un cambio en el parámetro k_c . En particular, al bajar el potencial de carga bajará la corriente de carga, que se asemejará más a la de detección, y el sistema tenderá más a flujo.

Como se advirtió en el Capítulo III, la función de transferencia de flujo teórica está fuertemente retrasada en frecuencia respecto de la teórica de concentración, como muestra la Fig.VII 6. Este corrimiento a flujo hace más lentos los espectros y es preciso ir a frecuencias más bajas para completarlos.

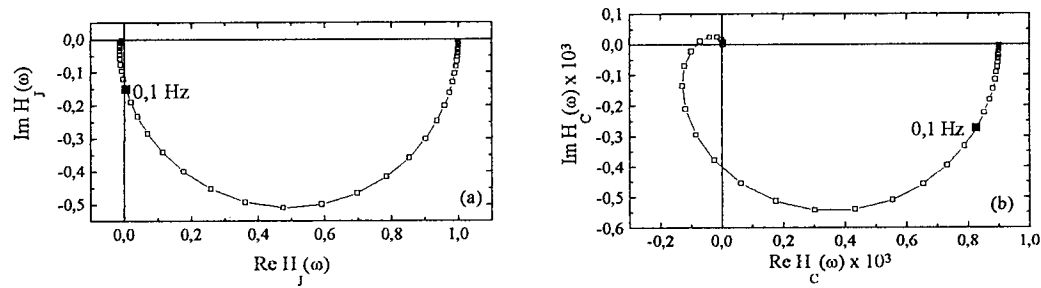


Fig.VII 6: Funciones de transferencia de flujo y concentración puras para una lámina de $100 \mu\text{m}$ espesor con un coeficiente de difusión de $9 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, y una constante de campo de $0,01 \text{ cm s}^{-1}$.

Al ir a una componente mayor a flujo es necesario recurrir a frecuencias menores, apareciendo la distorsión de baja frecuencia. Esto experimentalmente se observó rápidamente pues la experiencia 06 resultó más lenta que la 05. En la Fig.VII- 7 se muestra este corrimiento. Para que sea apreciable se aumentó siete veces el tamaño de la experiencia 05. A propósito se marcó la frecuencia de 0,01 Hz, a partir de la cual comienza a manifestarse la cola del espectro, y los puntos correspondientes a la frecuencia de 0,1 Hz.

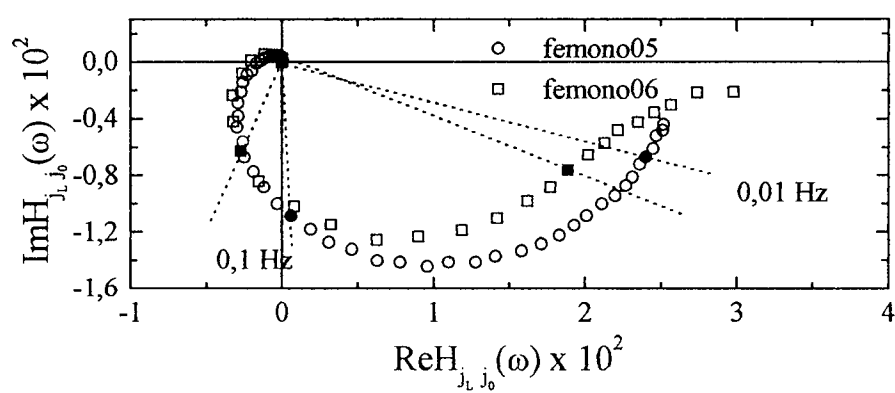


Fig.VII-7: Corrimiento en frecuencias entre las experiencias Femono05 y 06. Las dimensiones de la primera fueron aumentadas cinco veces para poder observar el efecto. Hierro monocristalino. L=215μm, NaOH 0,1M. 25°C.

Esto sugiere claramente la presencia de trampas al flujo protónico en la película pasiva, puesto que es sabido que para observar el efecto de éstas las oscilaciones deben ser de baja frecuencia. Recién a estas frecuencias comienza a ser observable el efecto de llenado y vaciado de trampas.

En las experiencias Femono15 a Femono18 se subió nuevamente el potencial catódico para estudiar si el proceso es irreversible, o sea intentar llevar más a concentración los espectros tratando de volverlos más rápidos y de ese modo evitar las trampas y que desaparezcan las colas de baja frecuencia. Lamentablemente estas experiencias resultaron muy ruidosas, sobre todo a bajas frecuencias, por ser esta la zona más crítica para medir. No obstante, existió una tendencia a disminuir la distorsión de baja frecuencia, pero no desapareció completamente. La irreversibilidad se interpreta

como una evolución del óxido con el tiempo, aumentando su espesor, y probablemente su estructura se vuelva más compleja con la formación de defectos a causa de que el óxido suele ser muy frágil y a medida que crece, por su menor densidad con respecto a la del metal, se generan tensiones internas que al relajarse se traducen en un aumento de las trampas. Esta evolución hacia un óxido menos permeable necesariamente implica un retraso en frecuencias y más le cuesta al sistema tender a concentración.

Bajo estas hipótesis puede comprenderse por qué los espectros tomados en láminas policristalinas parecen ser siempre a flujo. De algún modo puede interpretarse en ellas que la película pasiva posee estructuras complejas y desordenadas dando lugar a muchas trampas. Esto implicará constantes de campo bajas, es decir espectros lentos fuertemente corridos a flujo. Como se mencionó en el capítulo anterior el modelo de mezcla puede escribirse del siguiente modo:

$$\frac{1}{H_M(\omega)} = \frac{k_c/k_l}{H_c(\omega)} + \frac{1/k_l}{H_f(\omega)}$$

o sea que la función de transferencia de mezcla puede imaginarse como dos impedancias de concentración y flujo en paralelo. Las excitaciones de alta frecuencia se transmiten mayoritariamente por la impedancia de concentración; contrariamente, cuando las excitaciones son de baja frecuencia, comienza a imponerse mayoritariamente la impedancia de flujo. Como la constante de campo baja existente obliga a perturbar a bajas frecuencias, los espectros resultantes son mayoritariamente a flujo.

VII.6. El modelo de trampas en la película pasiva

Se analizará a continuación cómo son las funciones de transferencia para un sistema bilamina donde existe difusión en el hierro, y migración en el óxido; pero considerando en este último la existencia de trampas al flujo protónico.

Si se transforma en Fourier en la variable t a la ecuación de difusión se llega a la ecuación diferencial dada en la ec.VII- 2, cuya solución ya se dio en la ec.VII- 3. Por otro lado en el óxido se propone una proporcionalidad entre la concentración y flujo, por medio de la constante de campo. Asumiendo que existen en la película pasiva una densidad de trampas N , y si “ n ” es la fracción de éstas ocupadas, por el principio de conservación de la materia se tiene que :

$$\bar{\nabla} \bar{J} = -\frac{\partial C}{\partial t} - N \frac{\partial n}{\partial t}$$

En un problema unidimensional, y asumiendo la proporcionalidad entre flujo y concentración se tendrá la siguiente ecuación diferencial :

$$k \frac{\partial c(x,t)}{\partial x} = - \frac{\partial c(x,t)}{\partial t} - N \frac{\partial n(x,t)}{\partial t}$$

ec.VII- 8

Esta es totalmente análoga a la ec.VII- 1 donde sólo se agregó la variación por unidad de tiempo de la concentración de trampas ocupadas. Esta ecuación es acompañada de la ecuación cinética de McNabb y Foster ⁽¹²⁾ :

$$\frac{\partial n(x,t)}{\partial t} = qc(x,t)[1 - n(x,t)] - pn(x,t)$$

ec.VII- 9

donde q y p son las constantes cinéticas de velocidad de atrapamiento y desatrapamiento respectivamente.

Esta relación, deducida de consideraciones cinéticas, establece que la fracción de trampas ocupadas por unidad de tiempo resulta proporcional a la concentración en las inmediaciones de la trampa por la fracción de trampas vacías. A este término se le resta otro proporcional a la fracción de trampas ocupadas que da cuenta del efecto de desatrapamiento.

Las ec.VII- 8 y ec.VII- 9, forman un sistema de ecuaciones diferenciales acopladas. Resulta necesario para los fines buscados desacoplarlas y transformarlas en Fourier en la variable “t”. Esto nos lleva a linealizar la ecuación de McNabb y Foster para no tener que calcular la transformada del producto de la concentración por la fracción de trampas. Lo más sencillo consiste en suponer que la fracción de trampas ocupadas es muy pequeña frente a la unidad. Esta suposición permite obtener soluciones analíticas del problema de trampas y fue planteada por primera vez por Iino ⁽¹³⁾ , vale decir que :

$$\frac{\partial n(x,t)}{\partial t} \cong qc(x,t) - pn(x,t)$$

Ahora transformando a ambas se tiene que :

$$\frac{\partial c}{\partial x} = - \frac{i\omega}{k} [c(x,\omega) + Nn(x,\omega)]$$

$$n(x,\omega) \cong \frac{qc(x,\omega)}{p + i\omega}$$

Que conduce a la siguiente ecuación diferencial para la concentración :

$$\frac{\partial c}{\partial x} = -\frac{i\omega}{k} \left(1 + \frac{Nq}{p+i\omega} \right) c(\omega)$$

ec.VII- 10

cuya solución es :

$$c_{ox}(x, \omega) = E(\omega) e^{-\frac{i\omega\delta(\omega)x}{k}}, \delta(\omega) = 1 + \frac{Nq}{p+i\omega}$$

Si se compara a esta última con la ec.VII- 4 , se observa que el efecto de las trampas es agregar un factor complejo $\delta(\omega)$. Esto significa que las funciones de transferencias de flujo y concentración serán las dadas en la ec.VII- 5 donde se debe incluir este factor.

$$H_J(\omega) = \frac{k e^{-i\omega\delta(\omega)L_{ox}/k}}{k \cosh(\alpha L) + D\alpha k_i \sinh(\alpha L)}$$

$$H_C(\omega) = \frac{D\alpha k e^{-i\omega\delta(\omega)L_{ox}/k}}{k \sinh(\alpha L) + D\alpha k_i \cosh(\alpha L)}$$

ec.VII- 11

Si se considera que a partir de la interfaz hierro/óxido los procesos que se suceden tienen unas constantes de tiempo muy rápidas, la corriente de detección estaría controlada por los procesos en la interfaz hierro/óxido y el efecto de las trampas se volvería invisible a los espectros. Pero esto no puede ser así por que la solución se mantiene neutra en todo momento (tiene constantes de tiempo muy altas con respecto a la correspondientes al sistema en estudio), entonces cada vez que se introduzca un carga en el contraelectrodo deberá introducirse una carga de signo contrario por el electrodo de trabajo, luego la corriente de detección será proporcional al flujo en el plano definido por la interfaz óxido/solución ($L+L_{ox}$).

A la hora de proponer ecuaciones de ajuste resulta necesaria una economía de parámetros de ajustes. La inclusión de parámetros innecesarios o cuyo efecto sobre la gráfica resulte despreciable ocasiona comúnmente tender a mínimos incorrectos que representan situaciones ficticias. Un modelo que contemple este fenómeno del entrampado protónico ya por sí mismo requiere una cantidad importante de parámetros de ajustes. Lo más económico que puede plantearse es, por lo ya discutido, un modelo de flujo acompañado de un factor de escala "E", donde se fije de antemano el coeficiente de difusión de hidrógeno en hierro, siendo liberados la constante de campo k, el producto de

la densidad trampas y la constante de velocidad cinética de atrapamiento Nq , la constante de velocidad cinética de desatrapamiento p , y el cociente del espesor de la película pasiva por la constante de proporcionalidad entre concentraciones en la interfaz L_{ox}/k_i .

Es decir la ecuación de ajuste más simple propuesta es :

$$H_J(\omega) = E \frac{k e^{-i\omega\delta(\omega)L_{ox}/k}}{k \cosh(\alpha L) + D\alpha k_i \sinh(\alpha L)}$$

Como en el caso anterior puede redefinirse $k=k/k_i$, con lo que la anterior se transforma en :

$$H_J(\omega) = \frac{k e^{-i\omega\delta(\omega)L_{ox}/kk_i}}{k \cosh(\alpha L) + D\alpha \sinh(\alpha L)}$$

El argumento de la exponencial puede reescribirse del siguiente modo :

$$\frac{i\omega\delta(\omega)L_{ox}}{kk_i} = \frac{\omega L_{ox}}{kk_i} \left[\frac{Nq\omega}{\omega^2 + p^2} + i \left(1 + \frac{Nqp}{\omega^2 + p^2} \right) \right] = a + ib$$

$$\begin{cases} a = \frac{L_{ox} Nq \omega^2}{kk_i (\omega^2 + p^2)} \\ b = \frac{\omega L_{ox}}{kk_i} \left[1 + \frac{Nqp}{\omega^2 + p^2} \right] \end{cases}$$

Es decir se tiene que :

$$H(\omega) = e^{-(a+ib)} H_J(\omega) = e^{-a} (\cos(b) - i \sin(b)) H_J(\omega)$$

$$\begin{cases} \text{Re } H(\omega) = e^{-a} [\cos(b) \text{Re } H_J(\omega) + \sin(b) \text{Im } H_J(\omega)] \\ \text{Im } H(\omega) = e^{-a} [\cos(b) \text{Im } H_J(\omega) - \sin(b) \text{Re } H_J(\omega)] \end{cases}$$

ec.VII- 12

Donde las expresiones de $\text{Re } H_J(\omega)$ y $\text{Im } H_J(\omega)$ fueron dadas en las ec.VII- 7.

En la Fig.VII- 8 puede observarse un espectro característico, como también los parámetros que surgen del ajuste.

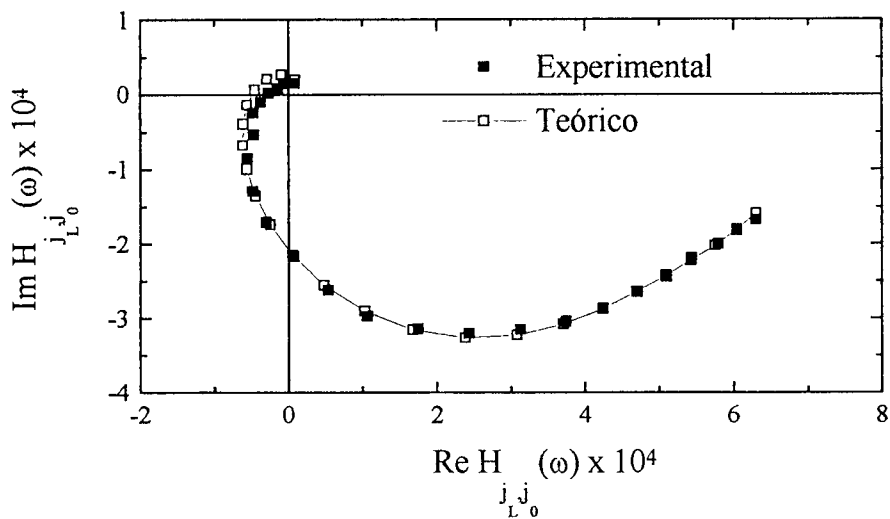


Fig.VII- 8: Aspecto característico de un ajuste empleando el modelo de flujo con trampas en la película pasiva. $k=1,4 \cdot 10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$. $L_{ox}/k_i=1,37 \cdot 10^{-3} \text{ cm}$. $Nq=0,26 \text{ s}^{-1}$. $p=2,5 \cdot 10^2 \text{ s}^{-1}$. $E=7 \cdot 10^{-4}$. FeOx25b: NaOH 0,1 M. $100 \mu\text{m}$. 25°C .

En la tabla siguiente se muestran los parámetros ajustados por este modelo en la mayoría de las experiencias (unas pocas, por ser muy ruidosas, no son ajustables).

Lámina 1: (Tabla 5)

<i>Archivo</i>	<i>k(cm s⁻¹)</i>	<i>L_{ox}/k_i (cm)</i>	<i>Nq (s⁻¹)</i>	<i>p (s⁻¹)</i>	<i>Esc.</i>
FeOx25a	$1,41 \cdot 10^{-3}$	$1,16 \cdot 10^{-3}$	$3,27 \cdot 10^{-1}$	$1,71 \cdot 10^{-2}$	$6,43 \cdot 10^{-4}$
FeOx25b	$1,42 \cdot 10^{-3}$	$1,37 \cdot 10^{-3}$	$2,62 \cdot 10^{-1}$	$2,55 \cdot 10^{-2}$	$7,01 \cdot 10^{-4}$
FeOx25c	$1,23 \cdot 10^{-3}$	$1,37 \cdot 10^{-3}$	$2,45 \cdot 10^{-1}$	$1,95 \cdot 10^{-2}$	$1,02 \cdot 10^{-3}$
FeOx25d	$1,16 \cdot 10^{-3}$	$1,28 \cdot 10^{-3}$	$2,31 \cdot 10^{-1}$	$1,72 \cdot 10^{-2}$	$1,65 \cdot 10^{-3}$
FeOx25e	$1,08 \cdot 10^{-3}$	$1,23 \cdot 10^{-3}$	$2,79 \cdot 10^{-1}$	$1,45 \cdot 10^{-2}$	$1,72 \cdot 10^{-3}$
FeOx25g	$1,03 \cdot 10^{-3}$	$1,14 \cdot 10^{-3}$	$2,40 \cdot 10^{-1}$	$2,60 \cdot 10^{-2}$	$2,60 \cdot 10^{-3}$

Lámina 2: (Tabla 6)

<i>Archivo</i>	<i>k(cm s⁻¹)</i>	<i>L_{ox}/ki (cm)</i>	<i>Nq (s⁻¹)</i>	<i>p (s⁻¹)</i>	<i>Esc.</i>
FeOx013	1,97 10 ⁻³	6,18 10 ⁻⁴	5,44 10 ⁻²	3,20 10 ⁻²	2,60 10 ⁻⁴
FeOx014	1,97 10 ⁻³	7,88 10 ⁻⁴	4,01 10 ⁻¹	4,57 10 ⁻²	2,73 10 ⁻⁴
FeOx015	1,85 10 ⁻³	7,87 10 ⁻⁴	4,42 10 ⁻¹	3,73 10 ⁻²	2,43 10 ⁻⁴
FeOx016	1,83 10 ⁻³	8,23 10 ⁻⁴	4,41 10 ⁻¹	2,40 10 ⁻²	2,43 10 ⁻⁴
FeOx017	1,72 10 ⁻³	8,26 10 ⁻⁴	3,92 10 ⁻¹	3,83 10 ⁻²	2,54 10 ⁻⁴
FeOx018	1,68 10 ⁻³	8,19 10 ⁻⁴	3,68 10 ⁻¹	3,08 10 ⁻²	2,53 10 ⁻⁴
FeOx019	1,59 10 ⁻³	8,67 10 ⁻⁴	3,62 10 ⁻¹	3,28 10 ⁻²	1,98 10 ⁻⁴
FeOx020	1,54 10 ⁻³	7,99 10 ⁻⁴	4,00 10 ⁻¹	3,66 10 ⁻²	1,92 10 ⁻⁴
FeOx021	1,52 10 ⁻³	8,12 10 ⁻⁴	3,97 10 ⁻¹	3,53 10 ⁻²	2,19 10 ⁻⁴
FeOx022	1,51 10 ⁻³	8,51 10 ⁻⁴	3,89 10 ⁻¹	3,30 10 ⁻²	2,14 10 ⁻⁴
FeOx023	1,39 10 ⁻³	8,17 10 ⁻⁴	3,44 10 ⁻¹	2,43 10 ⁻²	2,86 10 ⁻⁴
FeOx024	1,44 10 ⁻³	8,45 10 ⁻⁴	3,81 10 ⁻¹	3,47 10 ⁻²	1,79 10 ⁻⁴
FeOx025	1,34 10 ⁻³	6,96 10 ⁻⁴	4,79 10 ⁻¹	2,27 10 ⁻²	1,79 10 ⁻⁴
FeOx026	1,48 10 ⁻³	1,00 10 ⁻³	4,01 10 ⁻¹	3,80 10 ⁻²	1,55 10 ⁻⁴
FeOx027	1,49 10 ⁻³	1,02 10 ⁻³	4,63 10 ⁻¹	4,00 10 ⁻²	1,42 10 ⁻¹
FeOx028	1,38 10 ⁻³	1,07 10 ⁻³	2,56 10 ⁻¹	3,42 10 ⁻²	1,12 10 ⁻⁴
FeOx029	1,40 10 ⁻³	1,13 10 ⁻³	2,47 10 ⁻¹	4,5 10 ⁻²	1,06 10 ⁻⁴

Lámina 3: (Tabla 7)

<i>Archivo</i>	<i>k(cm s⁻¹)</i>	<i>L_{ox}/ki (cm)</i>	<i>Nq (s⁻¹)</i>	<i>p (s⁻¹)</i>	<i>Esc.</i>
FeOx030	1,2410 ⁻³	7,11 10 ⁻⁴	2,98 10 ⁻¹	2,70 10 ⁻²	4,19 10 ⁻⁴
FeOx031	1,26 10 ⁻²	1,84 10 ⁻³	2,14 10 ⁻¹	4,48 10 ⁻²	6,40 10 ⁻⁵
FeOx032	1,09 10 ⁻³	1,34 10 ⁻³	2,69 10 ⁻¹	2,32 10 ⁻²	7,35 10 ⁻⁵
FeOx033	9,58 10 ⁻⁴	1,26 10 ⁻³	3,04 10 ⁻¹	1,68 10 ⁻²	1,70 10 ⁻⁴
FeOx034	8,94 10 ⁻⁴	1,15 10 ⁻³	3,41 10 ⁻¹	1,63 10 ⁻²	1,93 10 ⁻⁴
FeOx035	8,76 10 ⁻⁴	1,30 10 ⁻³	2,23 10 ⁻¹	1,54 10 ⁻²	2,91 10 ⁻⁴
FeOx036	9,01 10 ⁻⁴	1,35 10 ⁻³	2,71 10 ⁻¹	1,67 10 ⁻²	3,24 10 ⁻⁴
FeOx037	9,63 10 ⁻⁴	1,44 10 ⁻³	2,79 10 ⁻¹	1,99 10 ⁻²	2,95 10 ⁻⁴
FeOx038	8,29 10 ⁻⁴	1,27 10 ⁻³	2,86 10 ⁻¹	1,48 10 ⁻²	3,24 10 ⁻⁴
FeOx039	7,23 10 ⁻⁴	1,44 10 ⁻³	2,50 10 ⁻¹	1,44 10 ⁻²	5,58 10 ⁻⁴
FeOx040	6,67 10 ⁻⁴	1,27 10 ⁻³	2,82 10 ⁻¹	1,40 10 ⁻²	6,97 10 ⁻⁴
FeOx041	1,11 10 ⁻³	1,73 10 ⁻³	1,68 10 ⁻¹	2,37 10 ⁻²	8,26 10 ⁻⁴
FeOx042	1,07 10 ⁻³	1,63 10 ⁻³	1,94 10 ⁻¹	2,45 10 ⁻²	8,19 10 ⁻⁶

Lámina 4: (Tabla 8)

<i>Archivo</i>	<i>k(cm s⁻¹)</i>	<i>L_{ox}/k_i (cm)</i>	<i>Nq (s⁻¹)</i>	<i>p (s⁻¹)</i>	<i>Esc.</i>
Femono06	2,43 10 ⁻³	2,03 10 ⁻³	2,44 10 ⁻¹	3,37 10 ⁻²	2,59 10 ⁻²
Femono07	8,94 10 ⁻³	3,57 10 ⁻³	4,20 10 ⁻¹	4,17 10 ⁻²	3,53 10 ⁻²
Femono08	4,89 10 ⁻³	3,32 10 ⁻³	2,74 10 ⁻¹	2,58 10 ⁻²	4,70 10 ⁻²
Femono09	4,82 10 ⁻³	3,18 10 ⁻³	2,86 10 ⁻¹	2,37 10 ⁻²	4,81 10 ⁻²
Femono10	4,94 10 ⁻³	3,28 10 ⁻³	3,15 10 ⁻¹	3,21 10 ⁻²	4,70 10 ⁻²
Femono11	4,37 10 ⁻³	3,19 10 ⁻³	2,63 10 ⁻¹	2,08 10 ⁻²	5,10 10 ⁻²
Femono12	4,04 10 ⁻³	3,18 10 ⁻³	2,41 10 ⁻¹	1,79 10 ⁻²	4,59 10 ⁻²
Femono13	4,72 10 ⁻³	3,33 10 ⁻³	2,00 10 ⁻¹	3,50 10 ⁻²	1,72 10 ⁻³
Femono14	6,98 10 ⁻³	1,91 10 ⁻³	8,05 10 ⁻¹	4,61 10 ⁻²	9,61 10 ⁻³

Se omitió expresar los errores de los parámetros para no hacer tan engorroso el cuadro, pero en su totalidad resultan ser menores de 15%.

VII.7. Análisis y discusión de resultados

El modelo de trampas en la película pasiva ajusta la totalidad de las experiencias, dando una interpretación a la distorsión de baja frecuencia. Uno de sus problemas es tener muchos parámetros de ajustes, por ello arbitrariamente se fijó el coeficiente de difusión de hidrógeno en hierro a un valor de $9 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, siendo un valor muy cercano al que se espera. De cualquier modo puede liberarse y los ajustes siguen siendo muy similares. Para encontrar el mínimo, el ajuste en este caso debe ser orientado a partir de elegir apropiadamente los parámetros iniciales. Si se lanza el ajuste desde un lugar demasiado lejano parece no poder encontrar el mínimo por sí mismo. Está ocasionado por el exceso de parámetros; por ejemplo, si el espectro teórico en determinada iteración debe retrasarse en frecuencia para acercarse al experimental, puede que comience a bajar el coeficiente de difusión cuando tal vez debió achicar la constante de campo, llevando al ajuste al desborde o mínimos locales donde el ajuste es pobre y los parámetros ajustados inapropiados. Este fenómeno se acentúa cuando parámetros distintos tienden a iguales resultados sobre el espectro, y en este caso ocurre.

Otro problema que ocasiona el exceso de parámetros es que no puede emplearse el modelo de mezcla porque introducirá un nuevo parámetro extra y complica considerablemente la ecuación de ajuste. Se programó de cualquier modo esta posibilidad

y nuevamente debe lanzarse el ajuste muy cerca del mínimo absoluto, caso contrario no converge, o se desborda. Afortunadamente los espectros parecen tener un fuerte corrimiento a flujo. El comportamiento a flujo se interpreta debido al fuerte retraso que implica constantes de campo bajas, y al hecho que la función de transferencia a mezcla puede interpretarse como dos funciones de transferencias a flujo y concentración en paralelo. Como ambas tienen respuestas en frecuencias tan disímiles, la zona de baja frecuencia es mayoritariamente a flujo. Si bien el modelo de mezcla con trampas no lleva a un programa de ajuste lo suficientemente versátil, permite predecir un comportamiento a flujo, como fue observado desde un comienzo experimentalmente, consiguiendo dar una interpretación de la distorsión de bajas frecuencias.

El modelo de trampas en la película pasiva a flujo, permite ajustar 5 parámetros, siendo algunos de ellos el producto de dos parámetros propios del modelo. Por ejemplo cuando se ajusta k , se está ajustando el cociente de la constante de campo por la constante de interfaz. Estos valores se muestran en las primeras columnas de las tablas 5, 6, 7 y 8, y como se observa, su orden de magnitud es de $1 \cdot 10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$. Por otro lado el segundo parámetro de ajuste es el cociente del espesor de la película pasiva a la constante de interfaz y su orden de magnitud es casi del mismo orden pero en cm. Es sabido que las películas pasivas son extremadamente delgadas, del orden de las unidades de $\text{nm}^{(1)(2)(14)}$. Suponiendo que mida 10 nm se tendrá que el orden de magnitud de la constante de interfaz k_i es de 10^{-3} . Esto predice que la concentración de protones dentro de la película pasiva es 1000 veces superior que dentro del hierro.

Si la constante de interfaz tiene el orden de magnitud recién asignado, entonces la constante de campo debe ser del orden $10^{-6} \text{ cm s}^{-1}$, que es la velocidad aproximada promedio con que los protones se mueven en el óxido.

El modelo de Fromhold de transporte en presencia de campos propone que la constante de campo resulte una función exponencial del campo eléctrico. Si la existencia de la película pasiva sobre la superficie de detección sólo actúa como una condición de contorno (ec.VII- 6), se espera que con pequeños cambios del potencial de detección existan importantes cambios en la constante de campo. Estos predicen corrimientos apreciables en frecuencia. Por ejemplo en la Fig.VII- 9 se muestran las funciones de transferencia a flujo (ec.VII- 6) de una lámina de espesor $100 \mu\text{m}$, con una constante de campo de $1 \cdot 10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$ y $5 \cdot 10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$, y con un coeficiente de difusión de $9 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$.

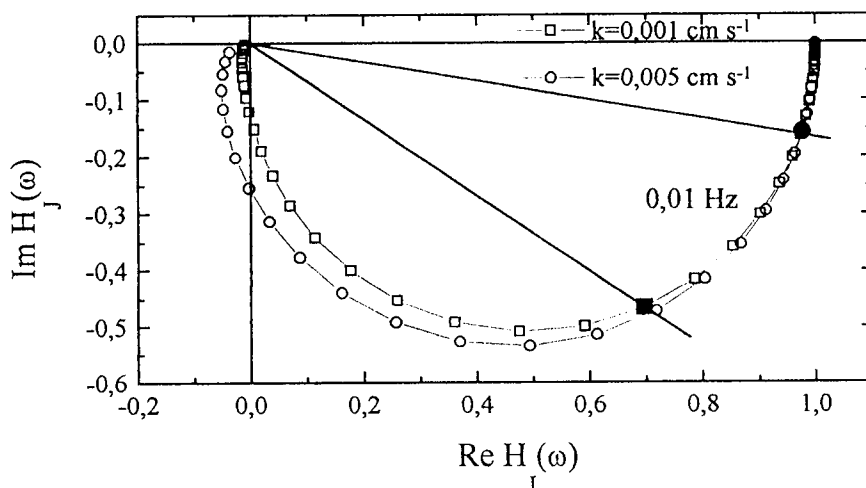


Fig.VII- 9: Corrimiento en frecuencia en una función de transferencia a flujo debido a un cambio de constante de campo de valor $0,001 \text{ cm s}^{-1}$ a $0,005 \text{ cm s}^{-1}$, en una lámina de $100 \text{ }\mu\text{m}$ y con un coeficiente de difusión de $9 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$.

Experimentalmente se intentó reproducir este efecto variando el potencial de detección en las experiencias correspondientes a la Tabla 2. En la Fig.VII- 10 se muestran los resultados obtenidos. Se fijó el potencial de detección en $-0,600V_{\text{ESS}}$, $-0,400V_{\text{ESS}}$ y $-0,200V_{\text{ESS}}$, para un potencial de carga constante de $-1,750 V_{\text{ESS}}$. Lo que se aprecia es que el corrimiento resulta despreciable, y de existir alguno es más atribuible a un error experimental que a un cambio sustancial de la constante de campo. Conjuntamente con los espectros experimentales se muestran los correspondientes ajustes por el modelo de trampas en la película pasiva. En la Tabla 6 se muestran las constantes de campo ajustadas para estas experiencias que son $1,85 \cdot 10^{-3}$, $1,59 \cdot 10^{-3}$, y $1,51 \cdot 10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$ para los potenciales de $-0,600V_{\text{ESS}}$, $-0,400V_{\text{ESS}}$ y $-0,200V_{\text{ESS}}$ respectivamente. Como queda claro la constante ajustada (el cociente k/k_i) resulta insensible a los cambios de campo eléctrico.

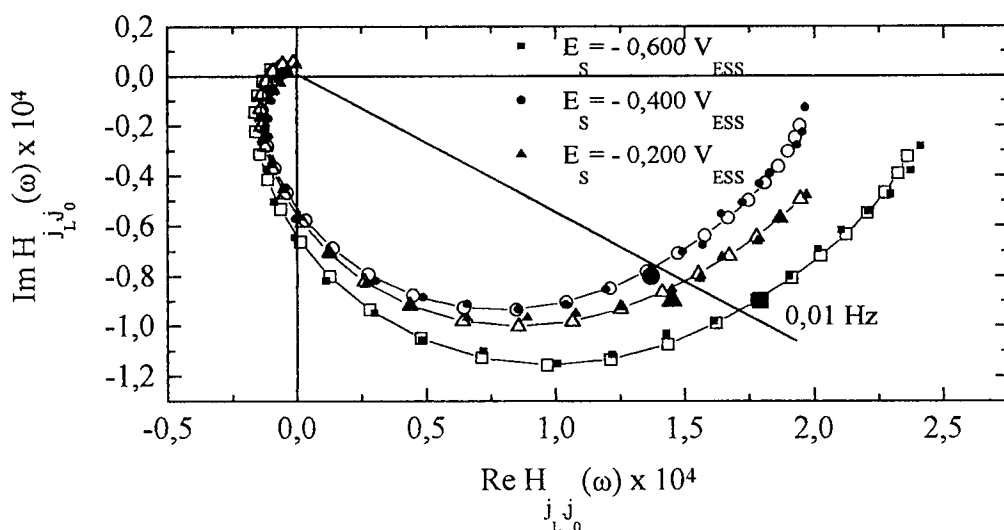


Fig.VII- 10: Espectros correspondientes a tres potenciales de detección distintos: -0,600, -0,400 y -0,200 V_{ESS} . Potencial de carga constante - 1,750 V_{ESS}

Este comportamiento puede interpretarse cualitativamente si se considera que en la película pasiva las trampas gobiernan casi totalmente el transporte de hidrógeno. El efecto del campo eléctrico es inclinar la distribución de la barreras de potencial⁽⁷⁾. Interpretando a una trampa como una profunda depresión de potencial respecto a los valores ordinarios de la red, el campo eléctrico también inclinará la trampa. Por ser considerablemente más profunda que las depresiones ordinarias de la red, las probabilidades de atrapamiento y desatrapamiento serán menos sensibles a cambios del campo eléctrico. En este caso la gran energía de interacción entre trampa e hidrógeno debe estar relacionada a la formación de enlaces químicos muy estables O-H entre el oxígeno del óxido y el hidrógeno, hay que considerar que estos óxidos no suelen ser estequiométricos y presentan un exceso de Fe^{2+} que es balanceado por una deficiencia de oxígeno o por la presencia de $H^{+(11)}$, esto sugiere una estabilización del protón en estos sitios que estaría relacionada con la profunda depresión de potencial, respecto a los valores ordinarios de la red, para la energía de la trampa de hidrógeno.

Bajo estas hipótesis el flujo protónico estaría gobernado en su totalidad por las trampas y sería mucho menos sensible a las variaciones de campo eléctrico.

Lamentablemente para poder resolver la función de transferencia resulta necesario linealizar la ecuación de McNabb y Foster que implica considerar una situación donde la fracción de trampas ocupadas es pequeña frente a la unidad, es decir una situación de atrapado débil. Por esta razón la función de transferencia dada en la ec.VII- 6 resulta sensible a cambios de la constante de campo. De ser efectivamente el atrapado fuerte, es probable que al ajustar con este modelo aumente el parámetro L_{ox}/k_i ya que tenderá a aumentar el espesor del óxido, para representar una situación de atrapado fuerte con un atrapado débil. Seguramente éste es el punto débil del modelo; si un espesor de óxido tan delgado, del orden de las unidades de nm, gobierna de tal modo al espectro como se aprecia experimentalmente, las trampas que allí se localizan deben tener una densidad y profundidad considerable y es probable que la ecuación de McNabb y Foster no pueda representar una situación tan extrema. De hecho en estas ecuaciones existen muchas hipótesis simplificadoras, como por ejemplo que están uniformemente distribuidas y que se encuentran llenas o vacías. Es muy probable que en óxido ocurra todo lo contrario, pues se espera mayor densidad de trampas en la interfaz hierro/óxido y probablemente existan muchas trampas dentro del hierro en las inmediaciones de esta interfaz debido a migraciones atómicas de los iones de hierro o del oxígeno hacia la película pasiva producto de la cinética de disolución. La hipótesis de que estén llenas o vacías también es poco probable, trampas muy amplias podrían albergar a varios protones y no necesariamente estar llenas o vacías.

No obstante la crítica recién realizada, el modelo consigue ajustar los espectros a pesar de las simplificaciones realizadas sobre algunos de los parámetros de ajuste y demuestra la sensibilidad de la técnica para detectar claramente situaciones complejas que se manifiestan en unas pocas capas atómicas.

VII.8. Referencias

- (1).- N. Sato and K. Kudo, *Electrochim. Acta*, 19, 461 (1974).
- (2).- R.M. Carranza, M. Chocrón, J. R. Collet Lacoste and R. E. Gonnet, *Corros. Sci.*, 40/12, 2065 (1998).
- (3).- C.Y. Chao, L.F. Lin and D.D. Macdonald, *J. Electrochem. Soc.*, 128, 1187 (1981).

- (4) .- M. Keddam, J.F. Lizee, C.D. Pallotta, and H. Takenouti, J. Electrochem. Soc., 131, 2016 (1984).
- (5) .- K.J. Vetter, Electrochim. Acta, 16, 1923 (1971).
- (6) .- E.B. Castro, Electrochim. Acta, 39, 2117 (1994).
- (7) A.T. Fromhold, JR., Earl L. Cook. Journal of Appl. Phys., 38, 1546 (1967).
- (8) A.M. Sukhotin, E.V. Sapelova, M.D. Reingeverts. Corros. Sci., 25, 93 (1985).
- (9) R.H. Song, Su-Il Pyun, R.A. Oriani. Electrochim. Acta, 36, 825 (1991).
- (10).- Su-Il Pyun, R.A. Oriani. Electrochim. Corros. Sci., 29, 485 (1989).
- (11) .- J. Kruger, Internat. Materials Reviews, 33, 113 (1988).
- (12) A. McNabb, P.K. Foster. Trans. Metall. Soc. AIME, 227, 618 (1963).
- (13).- M. Iino. Acta Met., 30, 367 (1982).
- (14) K. Kudo, T. Shibata, G. Okamoto y N Sato, Corros. Sci. 8, 809 (1968).

Conclusiones generales

El aporte original de este trabajo consiste en la implementación de la técnica de modulación electroquímica para abordar el análisis del transporte de hidrógeno a través de láminas metálicas. Al esquema experimental clásico de la permeación de hidrógeno, doble celda de permeación con sus correspondientes potenciostatos, se agrega la modulación del potencial de generación de hidrógeno, lo que conduce a la medición de la función de transferencia de permeación. Una de las ventajas de la modulación es que permite separar procesos cuyas constantes de tiempo son diferentes. Los resultados experimentales obtenidos muestran los significativos aportes que puede brindar esta técnica respecto a las de saltos de potencial o corriente.

En el capítulo III se desarrolló teóricamente la función de transferencia de permeación electroquímica en metales considerando el mecanismo de descarga de hidrógeno basado en las reacciones de Volmer, Tafel y Heyrovsky y la difusión en volumen:

$$H_{j_L, j_0}(\omega) = \frac{H_C(\omega)H_J(\omega)}{k_c H_J(\omega) + H_C(\omega)} \times k_I$$

El ajuste de esta función de transferencia teórica a los resultados experimentales permite separar las contribuciones de los procesos superficiales asociados a k_c y k_I , de los de volumen implícitos en $H_C(\omega)$ y $H_J(\omega)$, las funciones de transferencia teóricas entre los flujos de salida y la concentración y el flujo a la entrada respectivamente.

A partir de esta ecuación general se llevó cabo el análisis de tres sistemas Pd, Fe/Pd y Fe/Óxido.

Paladio

Del ajuste de la función de transferencia teórica a los resultados experimentales de la permeación de hidrógeno en paladio se llegó a la conclusión de que la reacción de Heyrovsky está inhibida siendo el mecanismo actuante el de una descarga rápida con una recombinación lenta (Tafel).

A partir de este modelo se determinó el coeficiente de difusión en función de la temperatura que es descripto por la ecuación :

$$D = (3,08 \pm 0,05) \cdot 10^{-7} \exp\left(- (22,690 \pm 0,100) \text{ kJ mol}^{-1} / RT\right) \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$$

Los valores de D_0 y Q están en excelente concordancia con los obtenidos por el efecto Gorsky:

$$D = (2,5 \pm 0,5) \cdot 10^{-7} \exp\left(- (21,80 \pm 0,58) \text{ kJ mol}^{-1} / RT\right) \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$$

Dado que la reacción de Heyrovsky esta inhibida, la velocidad de la reacción de Tafel pudo ser determinada en función de la temperatura, calculándose una energía de activación de $(14 \pm 2) \text{ kJ mol}^{-1}$. Este valor es consistente con una adsorción física sin formación de enlaces químicos.

Hierro/Paladio

Algunos autores proponen recubrimientos de paladio muy superiores a los empleados en este trabajo. Experimentalmente se observó que depósitos de paladio delgados resultan eficientes. Aún para recubrimientos de paladio realmente pobres y hasta incompletos se consiguen las corrientes de permeación esperadas.

La posibilidad de un recubrimiento no completo de paladio sobre la superficie de detección plantea un problema de difusión tridimensional donde la condición de contorno a la salida resulta inhomogénea; con una distribución de constantes de campo desconocida. A través de la solución de estos sistemas por diferencias finitas se ha demostrado que la coexistencia de zonas superficiales microscópicas con y sin recubrimiento de Pd distribuidas uniformemente sobre la superficie no alteran la permeación de hidrógeno en comparación con la obtenida con un recubrimiento perfecto de Pd del mismo espesor. No obstante se observó que en ocasiones los paladiados parecen deteriorarse con el transcurso de las horas. Experimentalmente se observa un retraso en frecuencia. Es probable que con el transcurso de las horas comience a desprenderse parte del depósito por el paso del hidrógeno, o por una disolución del paladio favorecida por el potencial anódico aplicado.

Del ajuste de la función de transferencia teórica a los resultados experimentales de la permeación electroquímica en el sistema Fe/Pd se determinó el coeficiente de difusión en función de la temperatura que es descripto por la ecuación :

$$D = (6,40 \pm 0,80) \cdot 10^{-8} \exp\left(- (4,7 \pm 0,4) \text{ kJ mol}^{-1} / RT\right) \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$$

Este es un valor de energía de activación muy próxima a la predicha por el modelo de esferas rígidas ($Q=5,4 \text{ kJ mol}^{-1}$).

Cuando se estudia la evolución del coeficiente de difusión en función de la

temperatura, en el caso del Fe/Pd, se observa una dispersión superior que la que se observa en probetas de paladio. Esto se debe a que este sistema tiene una energía de activación inferior (del orden de los 5 kJ mol⁻¹ frente a 22,7 kJ mol⁻¹ obtenidos en paladio empleando también el modelo de mezcla). La dispersión de valores en hierro también está asociada al hecho de que, en este sistema, el ruido electroquímico toma mayor peso debido a corrientes de permeación considerablemente inferiores que las correspondientes a las medidas en láminas de paladio.

Teniendo en cuenta la expresión de k_1 y su variación con la temperatura se calculó una energía de activación para la reacción de Heyrovsky de 18,9 kJ mol⁻¹.

El modelo de mezcla puede interpretarse como formado por dos funciones de transferencia a flujo y concentración que actúan en paralelo. Las funciones de transferencia a flujo y concentración tienen diferentes respuestas en frecuencias. A altas frecuencias la respuesta será mayoritariamente a concentración, mientras que a bajas frecuencias a flujo. Esto explica cómo en dos espectros con importantes corrimientos en frecuencia, el modelo de mezcla puede predecir coeficientes de difusión casi idénticos.

Hierro/Óxido

En el Capítulo IV se mostró cómo se afectaban los espectros con la presencia de la película pasiva (comparado con los correspondientes al hierro paladiado). Se mostró el fuerte corrimiento en frecuencias que implicaba la presencia del óxido, interpretándose como una impedancia extra que origina este compuesto al paso del hidrógeno. Pero quizás el rasgo más distintivo de los espectros de hierro óxido es la distorsión a bajas frecuencias, o una cola característica de finalización del espectro (totalmente ausente en los otros dos sistemas tratados). Este comportamiento a bajas frecuencias no puede ser explicado sólo con las funciones de transferencia a flujo y concentración antes deducidas. Tampoco describe este comportamiento el modelo de mezcla empleando las funciones de transferencia con constantes de campo finita.

Este efecto puede ser debido a la existencia de una película pasiva lo suficientemente heterogénea como para albergar en su interior constantes de campo diferentes. Esta idea llevaría a pensar que el espectro resultante puede ser una superposición de espectros simples, y de esta suma surgiría la distorsión a bajas frecuencias. La posibilidad de la existencia de inhomogeneidades en la constante de

campo en el óxido lleva a un problema de difusión tridimensional donde la condición de contorno a la salida resulta inhomogénea; con una distribución de constantes de campo desconocida, como se planteó en el caso del Fe/Pd. Se demostró por un método de diferencias finitas que esta situación no alcanza para explicar la aparición de la cola a bajas frecuencias. Se puede afirmar que para un rango amplio de distribuciones de constantes de campo en diferentes geometría y valores, en ninguna de las corridas realizadas pudo observarse la presencia de distorsiones a bajas frecuencias como las observadas en los diagramas experimentales. Para la mayoría de las distribuciones probadas los diagramas están muy próximos al correspondiente a una distribución homogénea con constante de campo promedio.

El modelo de trampas en la película pasiva permite explicar tanto el retraso en frecuencias como la deformación del diagrama a bajas frecuencias permitiendo el ajuste por medio de un modelo de flujo acompañado de cinco parámetros de ajuste: un factor de escala E , la constante de campo k , el producto de la densidad trampas y la constante de velocidad cinética de atrapamiento Nq , la constante de velocidad cinética de desatrapamiento p , y el cociente del espesor de la película pasiva por la constante de proporcionalidad entre concentraciones en la interfaz L_{ox}/k_i .

En base a los parámetros obtenidos y teniendo en cuenta un espesor de película pasiva (≈ 10 nm) se predice que la concentración de protones dentro de la película pasiva es 1000 veces superior a la existente dentro del metal. Con este valor de la constante de interfaz se calculó una constante de campo del orden de 10^{-6} cm s⁻¹, que es la velocidad aproximada promedio con que los protones se mueven en el óxido.

Perspectivas

A la luz de los resultados obtenidos sobre los sistemas estudiados por la técnica de modulación aplicada a la permeación de hidrógeno quedan en evidencia las posibilidades que brinda esta técnica para obtener información sobre los procesos superficiales y en volumen, pudiendo ésta separar la información proveniente de ambos procesos.

En el caso de los mecanismos de penetración de hidrógeno se pueden estudiar en función del potencial aplicado y la composición de la solución de carga, los parámetros relacionados con los procesos cinéticos. El estudio de depósitos metálicos catalíticos sobre la superficie de entrada como Ni, negro de Pd, pueden llevarse a cabo, permitiendo el primero estudiar las reacciones de hidrógeno en este metal y el segundo como verificación del modelo desarrollado en esta tesis en donde se predice que si se aumenta la superficie específica debe observarse una importante deformación en los diagramas producto de la aparición de un importante flujo superficial.

Con respecto a los procesos en volumen sería interesante comenzar a realizar medidas sobre aceros en los cuales se sabe que el transporte de hidrógeno está fuertemente influenciado por la microestructura siendo éste un tema que tiene un interés más tecnológico que científico dado que estos materiales suelen presentar una disminución de sus propiedades mecánicas cuando internacionan con el hidrógeno. Estos cambios de las propiedades mecánicas suelen relacionarse con el proceso de atrapamiento de hidrógeno en los defectos presentes en estos materiales como precipitados, inclusiones, etc.

Desde el punto de vista científico se debería seguir estudiando el problema de trampas en la película pasiva de hierro variando el espesor y las propiedades de la película pasiva usando soluciones reguladoras a más bajos pH como el buffer Bórico borato (pH 8,4) o intentando medir en películas pasivas formadas en medio ácido, donde los espesores de éstas se encuentran entre valores de 2 a 4 nm. Desde el punto de vista del modelo debería abordarse la posibilidad de que dichas trampas se encuentren localizadas preferentemente en la interfaz metal óxido, situación en la cual el tratamiento realizado en este trabajo resulta sólo aproximado.

Desde el punto de vista teórico puede abordarse el estudio numérico de la existencia de zonas preferenciales de absorción de hidrógeno en la superficie de carga, ya sea por contaminación de dicha superficie o por presencia de óxidos que no se redujeron a

los potenciales catódicos aplicados por problemas cinéticos. La presencia de estas zonas desfavorables a la absorción pueden ocasionar distorsiones o retrasos en frecuencia en los espectros experimentales.

Apéndice

Programas

En este apéndice se muestran los esquemas de los programas usados a lo largo de este trabajo. En primer lugar, se muestra el empleado para calcular los transitorios de permeación en un lámina metálica cuando en su cara de carga $x=0$ se introduce una concentración arbitraria. A continuación, se presenta el método y un esquema del programa empleado para realizar los ajustes por el método de cuadrados no lineales. Este es empleado en todos los modelos, cambiándose sólo, según el caso, las ecuaciones de ajustes y el número de parámetros a determinar. Finalmente, se muestra el programa diseñado para la resolución de problemas de difusión tridimensionales (condición de contorno variable a la salida), en el cual se emplea la técnica de diferencias finitas

1. Programa empleado para el cálculo de los transitorios de permeación

En el Capítulo II se demostró que la concentración dentro de la lámina metálica en un determinado instante está dada por la siguiente relación

$$C(x, t) = \frac{C_o}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{k \sinh(\alpha(L-x)) + D\alpha \cosh(\alpha(L-x))}{k \sinh(\alpha L) + D\alpha \cosh(\alpha L)} \left(\frac{e^{i\omega t} - 1}{i\omega} \right) d\omega$$

Donde se ha supuesto que en el instante $t=0$ la concentración es nula sobre toda la lámina metálica. Este programa fue realizado en lenguaje FORTRAN, que permite el uso de números complejos. El parámetro “dw” es el valor con que se discretizó la frecuencia. Se lo obliga a ser inversamente proporcional al tiempo, debido a que la distribución espectral en frecuencias es inversamente proporcional a la distribución espectral en tiempos, por tratarse de una transformada de Fourier.

IMPLICIT COMPLEX*16 (C)

IMPLICIT REAL*8 (d,w,p)

Nx=30 (discretización elegida según el eje x)

rCo=1 (valor de concentración aplicada en $x=0$)

espx=.05 (espesor de la lámina en μm)

D=9e-5 (coeficiente de difusión en $cm^2 s^{-1}$)

pi=ATAN(1)*4

t=.1 *(valor del tiempo al cual se estima C(x,t))*

dw=1/(10*t)

ok=1e-3 *(constante de campo)*

Dimensión C(30) *(C(x,w))*

Dimensión x(30)

Dimensión cg(30) *(C(x,t))*

DO 1 j=1,Nx

x(j)=j*espx/Nx

10 w=w+dw

calfa=csqrt((0,1)*w/D)

calf=(0,1)*calfa

C *Parte para frecuencias positivas*

cs=(0,1)*w*t

cq= (cexp(cs)-1)/((0,1)*w)

ca=calfa*(espx-x(j))

cb=calfa*espx

carriba=ok*csh(ca)+D*calfa*cch(ca)

cabajo=ok*csh(cb)+D*calfa*cch(cb)

cmas=cq*RCo* carriba/cabajo

C *Parte para frecuencias negativas.*

co= (0,1)*(-w)*t

cq= (cexp(co)-1)/((0,1)*(-w))

ca=calf*(espx-x(j))

cb=calf*espx

carriba=ok*csh(ca)+D*calf*cch(ca)

cabajo=ok*csh(cb)+D*calf*cch(cb)

cmenos=cq*RCo*carriba/cabajo

C(j)=(cmas+cmenos)

csant=cs1

```

        cs1=cs1+C(j)*dw
        pc= abs((cs1-csant)/cs1)
        IF(pc.LE.1e-15) go to 101
        go to 10
101
        cg(j)=cs1/(2*pi)
        cs1=0
        w=0
1      continue
STOP
END

```

```

FUNCTION csh(cx)
IMPLICIT COMPLEX*16 (C)
csh=(CDEXP(cx)-CDEXP(-cx))/2
RETURN
END

```

```

FUNCTION cch(cx)
IMPLICIT COMPLEX*16 (C)
cch=(CDEXP(cx)+CDEXP(-cx))/2
RETURN
END

```

2. *Ajuste por cuadrados mínimos no lineales (CNLS) de las funciones de transferencias. 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⁾.

2.1 Definición de la función objetivo

Se va 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. 2-1

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. 2-2

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

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

ec. 2-3

dado que tanto N , σ_i y Δy no dependen de los a_k , minimizar la ec. 2-3 con respecto a los a_k es equivalente a minimizar la ec. 2-1, 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 :

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

ec. 2-4

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

Por lo tanto se define la función objetivo como:

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

ec. 2-5

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. 2-6

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 $\mathbf{a}'_k = \mathbf{a}_k \mathbf{a}_k$.

2.2 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 se desarrolla en serie χ^2 hasta segundo orden :

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

ec. 2-7

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. 2-8

donde $\mathbf{a}_{\text{ini}}$ es el vector formado por los $\mathbf{a}_k$ 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. 2-9

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. 2-8 o la ec. 2-9 se necesita computar el gradiente de χ^2 con respecto a los parámetros $\mathbf{a}_k$. Para usar sólo la ec. 2-8 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. 2-8 cada vez más exacta y la velocidad de aproximación al mínimo cada vez más alta.

2.3 Método del Hessiano

Si se quiere ajustar el modelo:

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

ec. 2-10

con :

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

ec. 2-11

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. 2-12

cuya derivada parcial está dada por:

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

ec. 2-13

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. 2-14

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

$$\sum_{i=1}^M \alpha_{kl} \delta a_l = \beta_k$$

ec. 2-15

de la solución de esta ecuación se calculan los incrementos δa_l , siendo $a_{l,j+1} = a_{l,j} + \delta a_l$.

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

ec. 2-16

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

Por otro lado, en la ec. 2-13 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:

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

2.4 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. 2-15 nos queda:

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

ec. 2-17

Cuando λ es grande, la matriz $[\alpha']$ es forzada a ser diagonalmente dominante, entonces la ec. 2-17 se transforma en la ec. 2-9, de pasos descendientes; por otro lado, cuando λ se acerca a cero, la ec. 2-17 se acerca a la ec. 2-8, la ecuación del Hessiano.

Los pasos a seguir son los siguientes:

- 1) se computa $\chi^2(\mathbf{a})$.
- 2) Se toma un valor modesto del parámetro λ de Marquardt. (v. gr.: $\lambda = 0,001$)
- 3) Se resuelve la ec. 2-17 para $\delta \mathbf{a}$ y se evalúa $\chi^2(\mathbf{a} + \delta \mathbf{a})$.
- 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 empiece a cumplir que $\chi^2(\mathbf{a} + \delta \mathbf{a}) < \chi^2(\mathbf{a})$ lo que asegura que el nuevo valor $\mathbf{a} + \delta \mathbf{a}$ hace disminuir χ^2 .
- 5) Si $\chi^2(\mathbf{a} + \delta \mathbf{a}) < \chi^2(\mathbf{a})$ se hace decrecer λ en un factor 10. Se asocia a $\mathbf{a}$ el valor de $\mathbf{a} + \delta \mathbf{a}$ 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.

2.5 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. 2-5 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 ventanadibujo ()

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\$ = "C:\Dir.1\...\Dir.n\" + 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_{kl} ($p(k\%, i\%)$) y del vector β_k ($g(k\%)$) de la ec. 2-14.

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 $\Delta a_k = a_k h$.

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

3. Cálculo de funciones de transferencias con condiciones de contorno variables a la salida.

En el capítulo VI y VII se trató la situación de distribuciones de constantes de campo sobre la superficie de carga, representando la posibilidad de paladiados deficientes que dejaran zonas descubiertas donde pudiera crecer óxidos, o la posibilidad de películas anódicas inhomogéneas. Este problema no es analítico, y fue resuelto numéricamente empleando diferencias finitas. Puede comentarse que a la hora de resolverlo se construyeron varios programas, algunos contruidos en QB, donde debió separarse en real

e imaginario al sistema de ecuaciones resultante de la discretización. Luego se los programó en FORTRAN empleando directamente notación compleja pero aún conservando una notación matricial. Computar las enormes matrices de la discretización resulta en programas ineficientes, lentos y de poca partición. Finalmente se introdujo el método de resolución de Gauss-Seidel donde las matrices son vectorizadas. Vale decir, se computa un vector de dimensión $n_{M\acute{a}x}m_{M\acute{a}x}$, donde $n_{M\acute{a}x}$ es el número de nodos según x, y $m_{M\acute{a}x}$ la correspondiente al eje y. Cada componente del vector representa un nodo de la red. El método propone resolver el sistema de ecuaciones por aproximaciones sucesivas, partiendo de valores arbitrarios sobre los nodos. Por iteraciones sucesivas los valores van convergiendo a las soluciones buscadas, siendo esta convergencia guiada por un factor de relajación q, que se varía entre 0 y 2. La convergencia está asegurada para sistemas diagonalmente dominantes, como es este caso. Se pedirá el corte de las iteraciones cuando las variaciones estén por debajo de un valor cercano a cero.

IMPLICIT COMPLEX (C)

Nx=100 *(Partición en x)*

Ny=1000 *(Partición en y)*

DIMENSION CJL(1000) *(Vector de nodos sobre la superficie de salida)*

DIMENSION CJ0(1000) *(Vector de nodos sobre la superficie de entrada)*

DIMENSION C(100000) *(Vector de nodos)*

DIMENSION w(50) *(Vector de frecuencias)*

DIMENSION cH(50) *(Vector función de transferencia)*

C *Parámetros.*

espx=.01 *(espesor de probeta en cm)*

delta=espx/Nx *(paso de la discretización)*

Dif=9E-5 *(Coeficiente de difusión $cm^2 s^{-1}$)*

C *Distribución de constantes de campo.*

DIMENSION f(1000)

ak=.01

DO 10 n=1,Ny

$f(n)=1+\text{delta}*\text{ak}/\text{Dif}$

10 CONTINUE

bk=.001

DO 101 n=700,Ny

$f(n)=1+\text{delta}*\text{bk}/\text{Dif}$

101 CONTINUE

C *Frecuencia.*

pi=ATAN(1)*4

wi=.001

wf=10

ipxdec=10

np=(ALOG(wf)-ALOG(wi))*ipxdec/ALOG(10)-6

C *Comienza el barrido.*

DO 40 i=1, np

a=i

potencia=a/ipxdec

$w(i)=2*\text{pi}*w_i*10^{**}\text{potencia}$

$v= w(i)*\text{delta}^{**}2/\text{Dif}$

cbeta=(4,0)+v*(0,1)

q=.1

C *GAUSS SEIGEL*

88

C *Se definen las ecuaciones.*

k=k+1 *(Parámetro de control, número de iteración por frecuencia)*

DO 4 n=1,Nx-2

DO 3 m=1,Ny-2

cant=C(Nx*m+n+1)

csum=C(Nx*m+n+2)+C(Nx*m+n)+C(Nx*(m+1)+n+1)+C(Nx*(m-1)+n+1)

$C(Nx*m+n+1)=\text{csum}/\text{cbeta}$

$C(Nx*m+n+1)= C(Nx*m+n+1)+q*(C(Nx*m+n+1)-\text{cant})$

```

3          CONTINUE
          C(n+1)= C(Nx+n+1)
          C(Nx*(Ny-1)+n+1)=C(Nx*(Ny-2)+n+1)
4          CONTINUE

C  Cálculo de la función de transferencia.
      DO 5 n=1,Ny
          C(n*Nx)=C(n*Nx-1)/f(n)
          cJL(n)=(Dif*(f(n)-1)/delta)*C(Nx*n)
          cJ0(n)=Dif*(C(2+(n-1)*Nx)-C(1+(n-1)*Nx))/delta
5          CONTINUE

          DO 8 n=2,Ny
              cJL(n)=cJL(n)+cJL(n-1)
              cJ0(n)=cJ0(n)+cJ0(n-1)
8          CONTINUE

      cJLL=cJL(Ny)
      cJ00=cJ0(Ny)
      cHant=cH(i)
      cH(i)=cJLL/cJ00
      error=abs(cH(i)-cHant)
      IF(error.GT.1e-7) go to 88

84         write (6,14) i , np, k
14         FORMAT (3I15)
           k=0

      open (unit=1,file='c:\Dir.1\...\Dir.n\salida.dat')
          DO 1000, j=1,i
              WRITE (1,11) w(j), cH(j)
11         FORMAT (3D25.10)

```

1000 CONTINUE

CLOSE (unit=1)

40 CONTINUE

STOP

END

4. Referencias

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