

ESTUDIO DEL SISTEMA PALADIO/HIDROGENO MEDIANTE ANIQUILACION DE POSITRONES COMO INDICADOR DE DAÑO EN MOTORES DE COMBUSTION INTERNA

Quille R.⁽¹⁾, Damonte L.⁽²⁾, Pasquevich A.⁽³⁾

⁽¹⁾INTI Física y Metrología, ⁽²⁾IFLP Instituto de Física La Plata -CONICET, ⁽³⁾CICPBA Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires
rquille@inti.gov.ar

OBJETIVO

Determinar las características de las deformaciones mecánicas y defectos cristalinos introducidos en el paladio (Pd) metálico por la absorción y desorción cíclicas de hidrógeno (H) (PdHx), mediante la determinación de vidas medias de positrones. La motivación de la investigación radica en el interés de usar Pd metálico como indicador del daño por hidrógeno que pueden sufrir metales expuestos a la combustión cíclica de mezclas H₂ y CH₄, en la cámara de combustión de un motor de combustión interna.

DESCRIPCIÓN

El comportamiento del paladio que contiene hidrógeno absorbido ha sido materia de estudio continuo por las propiedades inusuales de difusión del gas en el metal. Se ha determinado que cuando una muestra de paladio se carga con hidrógeno, pueden existir dos fases (formándose también una región donde coexisten estas fases). Esas fases, designadas como la fase α y fase β , se distinguen por los parámetros de red de las celdas unitarias cristalográficas. Hay un incremento de volumen con la absorción y un decrecimiento con la desorción. En los ciclos de absorción y desorción de hidrógeno se producen deformaciones de la red cristalina.

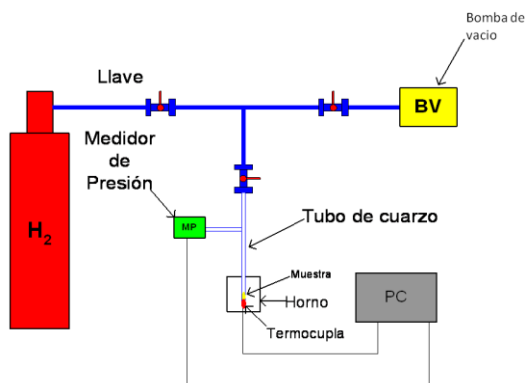


Figura 1: Esquema del sistema de hidrogenación

El dispositivo experimental utilizado para los tratamientos de hidrogenación (Fig. 1) consta de un tubo de cuarzo, en el que se ubica el material a hidrogenar, conectado a una bomba mecánica, y un tubo de hidrógeno conectado en el otro extremo y un horno para calentar la

muestra a la temperatura de trabajo. A la vez se instaló un sensor de presión y temperatura. El proceso de hidrogenación consiste en someter las muestras a tratamientos térmicos durante un tiempo preestablecido a una presión determinada de hidrógeno, P_i . Al aumentar la temperatura de la muestra se observa (Fig. 2) que la absorción de H se produce a una temperatura crítica T_c produciendo inmediatamente la desorción del H, y la presión del gas en el tubo se incrementa, P_f .

Tratamiento de Hidrogenación

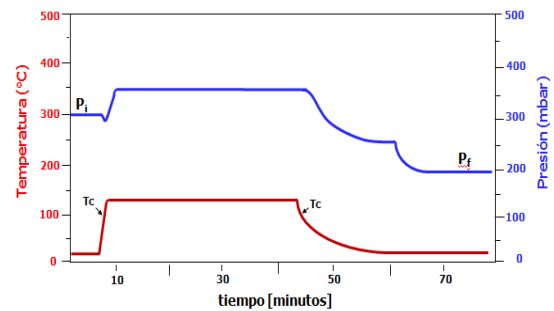


Figura 2.- Curvas típicas de hidrogenación, la curva azul indica la presión inicial y la curva roja la temperatura

A medida que aumenta la presión se produce un incremento del número de moles de H absorbido en el Pd llegando a una saturación a partir de 1000 mbar (Fig. 3). Todas las hidrogenaciones se realizaron a una temperatura de trabajo de 125 °C durante 2 h.

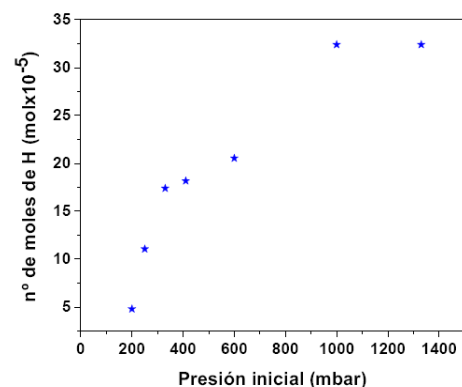


Figura 3.- Incremento del n° de moles de H con la presión inicial utilizada en Pd

RESULTADOS

Difracción de rayos X (DRX) nos da información sobre la absorción de hidrógeno:

como consecuencia de la ubicación del átomo de H en los sitios intersticiales octaédricos, se produce la expansión de la red cristalina sin modificar la estructura cristalina del Pd (fcc: cubica centrada en las caras). Esto se debe a que el tamaño efectivo del átomo de H es ligeramente mayor que el tamaño de los sitios intersticiales. En la Figura 4 se observa un incremento en el parámetro de red en las medidas con DRX al incrementar la concentración x (H/Pd). Este resultado indicaría la absorción de H en la estructura cristalina del Pd.

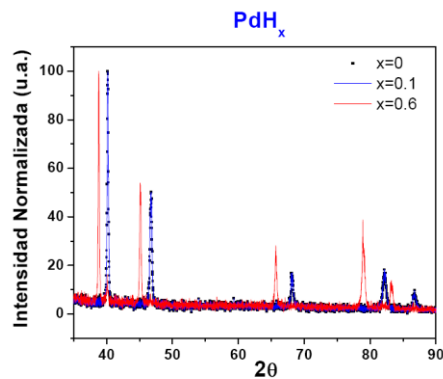


Figura 4.- Espectros de Difracción de rayos X para distintas concentraciones x (H/Pd).

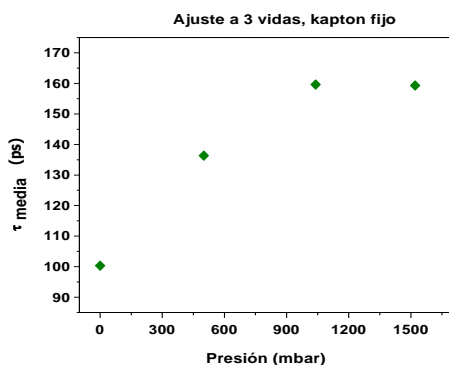


Figura 5.- Incremento de la vida media del positrón en muestras Pd-Hx al aumentar la presión inicial

Se utilizó como fuente de positrones una fuente de $^{22}\text{NaCl}$ depositado sobre kaptón ($1,42 \text{ g/cm}^3$). Se evaluó la vida media promedio, parámetro estadístico que da cuenta de la evolución de los sitios de captura en el material. El valor de la vida media del Pd puro es $106 (2) \text{ ps}$. La vida media de la muestra de paladio sin exponer al hidrógeno fue $100 (2) \text{ ps}$, el valor de vida media concuerda con los datos obtenidos en otros trabajos [1].

La vida media promedio de los positrones se incrementa con la cantidad de hidrógeno disuelto, mostrando un efecto de saturación a concentraciones mayores (Fig. 5). Las medidas de Correlaciones Angulares Perturbadas (PAC) fueron realizadas mediante cascada γ - γ 174-247 keV de ^{111}Cd . Se utilizó un espectrómetro convencional PAC que consta de cuatro

detectores BaF_2 . Los resultados fueron obtenidos utilizando isótopos ^{111}In como sonda en Pd puro, previo tratamiento térmico a $T=800^\circ\text{C}$ durante 8 h. En la figura 6 se observa un incremento progresivo de la distribución (δ) al aumentar la presión inicial. La simetría del sitio sonda se modifica al incorporar átomos de hidrógeno en los sitios octaédricos. Estos resultados indican la modificación de la estructura cristalina del Pd al observar un aumento en la distribución de frecuencias cuadrupolar (δ) con el incremento de la presión de hidrógeno.

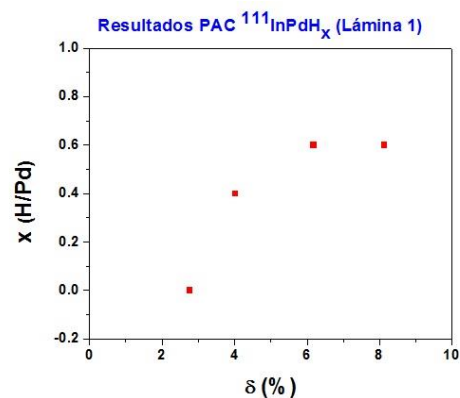


Figura 6.- Variación de la relación atómica H/Pd con el GCE

CONCLUSIONES

La curva obtenida después de varias hidrogenaciones a distintas presiones iniciales de H muestra un efecto de saturación a concentraciones mayores.

Se observa por DRX expansión de la estructura cristalina a medida que se aumenta la presión de hidrógeno sobre el Pd.

La distribución del Gradiente de Campo Eléctrico (GCE) se incrementa con la cantidad de hidrógeno disuelto en sitios octaédricos del Pd, generando distorsión en la estructura cristalina.

El incremento de vida media se asocia a la retención de defectos a temperatura ambiente debido a la presencia del hidrógeno.

El paladio es un buen detector de hidrógeno bajo ciertas condiciones de presión y temperatura.

Los próximos ensayos a realizar es exponer muestras de Pd a la mezcla de metano e hidrógeno en el motor en funcionamiento, y estudiar si se produce la absorción H en el Pd.

REFERENCIA:

- [1] K. Sakaki, T. Yamada, M. Mizuno, H. Araki y Y. Shirai. Hydrogen Induced Vacancy Generation Phenomeno in Pure Pd. *Materials Transactions* 43, 2652-2655, 2002.