

PROYECTO INTEGRADOR
CARRERA DE INGENIERÍA NUCLEAR

**DESARROLLO DE UNA FUENTE DE HIDRÓGENO DE MEDIA
PRESIÓN BASADA EN MATERIALES FORMADORES DE
HIDRUROS**

Franco Julio Mangiarotti

Dr. Alberto L. Baruj
Director

Dra. Graciela M. Bertolino
Co-Directora

Junio de 2009
Grupo Fisicoquímica de Materiales
Centro Atómico Bariloche

Instituto Balseiro
Comisión Nacional de Energía Atómica
Universidad Nacional de Cuyo

A mi familia

Índice de contenidos

Resumen	3
Abstract	4
1 Introducción	5
2 Métodos	11
2.1 Ensayos de tracción.....	11
2.2 Simulaciones mediante elementos finitos	12
2.3 Simulación de la variación temporal del perfil térmico	13
2.3.1 Cálculo del estado estacionario inicial	14
2.3.2 Cálculo del perfil de temperaturas	15
2.3.3 Cálculo de la posición del frente de deshidruración.....	15
2.3.4 Corrección del perfil de temperaturas	16
2.3.5 Procedimiento del programa	17
2.4 Ensayos de ciclado	17
2.5 Ensayos de absorción y desorción.....	18
3 Cálculos y Resultados	21
3.1 Cálculos preliminares	21
3.2 Modelo mecánico	22
3.2.1 Selección de material estructural	22
3.2.2 Ensayo de tracción	22
3.2.3 Simulación mediante elementos finitos	23
3.2.4 En síntesis... ..	25
3.3 Modelo térmico	26
3.3.1 Generalidades.....	26
3.3.2 Cálculos preliminares.....	26
3.3.3 Simulación mediante elementos finitos	26
3.3.4 Simulación de la variación temporal del perfil térmico	28
3.3.5 En síntesis... ..	32
3.4 Acople de modelos térmico y mecánico.....	32
3.5 Material formador de hidruros - MFH	34
3.5.1 Selección del MFH.....	34
3.5.2 Ensayos de ciclado	35

3.6	Construcción de la fuente	36
3.6.1	Estructura	36
3.6.2	Limpieza	39
3.6.3	Ensayo estructural	40
3.6.4	Reducción de los componentes de cobre	40
3.6.5	Ensayos de absorción y desorción sin cobre	40
3.6.6	Ensayos de absorción y desorción con cobre.....	43
3.7	Caracterización de la fuente	46
4	Discusión.....	49
4.1	Respecto de la resistencia mecánica.....	49
4.2	Respecto de la capacidad de almacenar hidrógeno	49
4.3	Respecto de los tiempos de respuesta	51
4.4	Respecto de la continuación de este trabajo	52
4.4.1	Mejoras de caracterización, estudio y control de la fuente	52
4.4.2	Desarrollo de una fuente de alta presión	53
5	Conclusiones.....	54
6	Bibliografía	55
7	Agradecimientos	57
	Apéndice A.....	59

Resumen

Modelamos, construimos y caracterizamos una fuente de hidrógeno liviana y portátil. Su destino principal es proveer de hidrógeno a un reactor que permite estudiar la interacción de muestras con hidrógeno mientras se realiza un experimento de difracción de rayos X en forma simultánea

La fuente puede ser utilizada en el rango de los 4 a 60 bar, para temperaturas entre 40 y 155°C, y puede soportar hasta 68 bar sin comprometer su integridad estructural. Puede almacenar al menos 2.7 g de hidrógeno, que permite un flujo de hidrógeno de 1.6 mg/min durante 28 horas continuas. El tiempo de establecimiento de la temperatura en la fuente se encuentra entre los 5 y los 20 minutos, dependiendo del incremento de temperatura pedido; la presión luego de una hora de establecida la temperatura continúa cambiando.

El comportamiento de la fuente en la aplicación para la que la diseñamos es satisfactorio, alcanzándose a proveer los requerimientos de hidrógeno del experimento.

Abstract

Title: Development of a medium-range pressure hydrogen source, based on hydride forming materials.

We have designed, built and characterized a hydrogen source, light and portable. Its main purpose is to provide hydrogen to a device designed to perform measurements of the interaction between a material and hydrogen with simultaneous X-rays diffraction.

The source can be utilized between 4 and 60 bar, for temperatures between 40 and 155°C. It can be over-pressurized to 68 bar. The source stores at least 2.7 g of hydrogen, amount that allows hydrogen flux of 1.6 mg/min for 28 hours of continuous operation. It takes about 5 to 20 minutes to reach a constant temperature, depending of the setup increment. The pressure one hour after that moment keeps changing.

The source's behavior in the application mentioned before is acceptable, and it can provide the experiment's hydrogen requirements.

1 Introducción

La preocupación social por el estado del medio ambiente, y decisiones políticas relacionadas con la dependencia energética con el petróleo son algunos de los factores que impulsan la investigación acerca del hidrógeno como vector energético. Las áreas de aplicación del hidrógeno como tal son, por mencionar algunas, el transporte de pasajeros y bienes, y el almacenamiento de energía.

En este sentido hay ya aplicaciones funcionales: en algunos países europeos, Estados Unidos y Japón hay estaciones de distribución de hidrógeno para automóviles; varias automotrices también ofrecen a la venta coches híbridos, que pueden ser alimentados tanto con hidrógeno como con combustibles tradicionales.

Respecto del almacenamiento de energía, se podría aprovechar los momentos de baja demanda energética en un país para producir hidrógeno, y utilizarlo para generar electricidad durante los momentos de mayor demanda energética, o bien comercializarlo como combustible para transporte. De esta manera, el factor de carga de las centrales productoras de energía eléctrica puede aumentar sensiblemente, logrando mayores índices de eficiencia en el ciclo de producción de energía. El hidrógeno se obtiene principalmente de dos tipos de sustancias: el agua y los hidrocarburos. En la actualidad, los métodos más eficientes para obtener hidrógeno son los que utilizan hidrocarburos; sin embargo, esto contradice el objetivo de disminuir el consumo de petróleo. Para obtener hidrógeno a partir del agua, se puede producir hidrólisis, o bien hidrólisis de alta temperatura por encima de los 900 °C.

Las plantas nucleoelectricas brindan buenas posibilidades para producir hidrógeno. Por sus características técnicas conviene, en general, que sean operadas el mayor tiempo posible a su potencia nominal como centrales “de base”. Sin embargo, en algunos países las centrales nucleares se utilizan muchas veces para cubrir picos de demanda, dejándolas ociosas u operando a menor potencia durante períodos prolongados. Esta situación abre una

oportunidad, dado que se podría mantener las centrales nucleares operando a su potencia nominal, y utilizar los momentos de baja demanda energética para producir hidrógeno. De hecho, se están diseñando nuevos reactores nucleares de alta temperatura, como el PBMR en Sudáfrica [1], con criterios de diseño tales que sea inmediata la producción de hidrógeno. Por otra parte, el uso de energía nuclear es consistente con el objetivo de no utilizar hidrocarburos, y provoca menos impacto ambiental (asumiendo una correcta manipulación de los residuos radiactivos) que una central hidroeléctrica.

El desarrollo de la tecnología del hidrógeno va de la mano con la investigación de su interacción con diversos materiales. Para lograr la utilización a gran escala del hidrógeno como vector energético, es necesario desarrollar materiales capaces de almacenar hidrógeno en forma reversible, y materiales aptos para celdas combustibles y catalizadores de alto rendimiento.

La investigación de la interacción entre el hidrógeno y los materiales es necesaria también para otras industrias, que utilizan componentes sensibles al hidrógeno. En general, las propiedades mecánicas de los materiales estructurales convencionales se degradan ante la presencia del hidrógeno. Por ejemplo, el hidrógeno fragiliza al acero, y reacciona formando compuestos con el titanio y circonio. En la industria nuclear este efecto es particularmente nocivo en las vainas de aleaciones base circonio de elementos combustibles de las centrales nucleares, donde se pueden formar hidruros frágiles que limitan la vida en servicio de estos componentes.

Hay múltiples métodos de caracterización que permiten detectar la presencia de hidrógeno o de hidruros en materiales, como por ejemplo ensayos de tracción, radiografía y observación por microscopios. Otras técnicas están orientadas a estudiar las características de la reacción de hidrógeno con materiales, como aquellas que miden presiones y temperaturas de reacción, cantidad de hidrógeno absorbido o cinéticas de reacción. Muchas de estas técnicas pueden complementarse con métodos nucleares para estudiar en tiempo real procesos de hidruración o precipitación de hidruros. Un ejemplo es la neutrografía, técnica capaz de detectar al hidrógeno de una manera que los

métodos convencionales no permiten ya que este elemento es transparente a los rayos X, mientras que su interacción con neutrones puede ser tan significativa como la de los materiales a estudiar, o inclusive mayor. Combinando varios métodos de estudio sobre el mismo material se puede llegar a un conocimiento muy completo de la cinética de las interacciones y las transformaciones estructurales que sufre un material al ser expuesto a hidrógeno.

Muchos de estos métodos de caracterización se basan en poner en contacto a los materiales con hidrógeno bajo condiciones controladas. Desde un punto de vista práctico, dichos métodos necesitan de una fuente de hidrógeno para ser aplicados. Por ello resulta conveniente tener una fuente de hidrógeno suficientemente liviana y portátil como para que pueda ser llevada al laboratorio en que se necesite. De esta manera, no es necesario contar con una red de distribución de hidrógeno en todos los laboratorios de interés, y se evitan los problemas relacionados con el riesgo de explosiones, las eventuales pérdidas en las cañerías y el costo de mantenimiento. En la práctica, se utilizan cilindros que contienen hidrógeno a alta presión, que suelen ser muy voluminosos y de peso considerable (alrededor de 50 kg para uno estándar). Por ello, su manipulación es difícil y peligrosa.

Una forma más conveniente de transportar hidrógeno consiste en utilizar un material formador de hidruro (MFH) reversible, que permite alcanzar densidades de almacenamiento de hidrógeno mucho mayores que la del hidrógeno gaseoso comprimido.

Los MFH son materiales, generalmente metálicos, que forman compuestos llamados *hidruros* con el hidrógeno. Algunos materiales, como el Zr o el Ti, forman hidruros muy estables. Éstos, al formarse, permanecen en el material modificando sus propiedades en forma irreversible. Por otra parte, existen aleaciones y mezclas que interactúan con el hidrógeno en forma reversible, es decir, que ante las condiciones de presión y temperatura adecuadas pueden absorber o desorber hidrógeno. En dichos materiales, el proceso de absorción de hidrógeno está acompañado por la formación de una o más fases hidruro.

Durante el proceso de desorción, estos hidruros se disuelven liberando el hidrógeno. En general, a una misma temperatura la desorción se realiza a menor presión que la absorción, lo cual da lugar a dos curvas características en un diagrama presión-temperatura (P-T). En la Figura 1-1 presentamos un diagrama P-T esquemático de un MFH genérico; allí se observa una zona en la que el material se hidrura marcada como “MH”, una zona en la que material se deshidrura marcada como “M”, y una zona de equilibrio entre ambas fases marcada como “MH+M”.

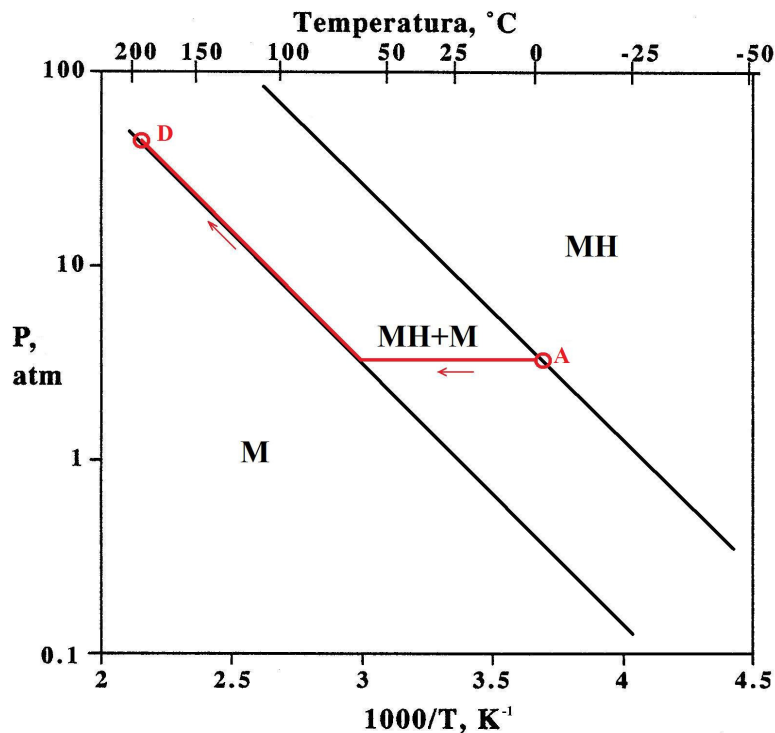


Figura 1-1: Diagrama P-T esquemático de un MFH genérico. Se presenta también el rango de trabajo de la fuente proyectada.

La cantidad de hidrógeno total que un MFH puede absorber y desorber en forma reversible se conoce como su capacidad de almacenamiento, y se expresa como un porcentaje en peso del material. En la Figura 1-2 presentamos un diagrama esquemático de presión-composición a temperatura constante, conocido como isoterma. La reacción de absorción es fuertemente exotérmica, y por tanto la de desorción endotérmica. Valores comunes de calor de reacción son cercanos a los 30 kJ/mol H₂. Para información más detallada

acerca de este tipo de materiales y su interacción con el hidrógeno, recomendamos consultar la referencia [2].

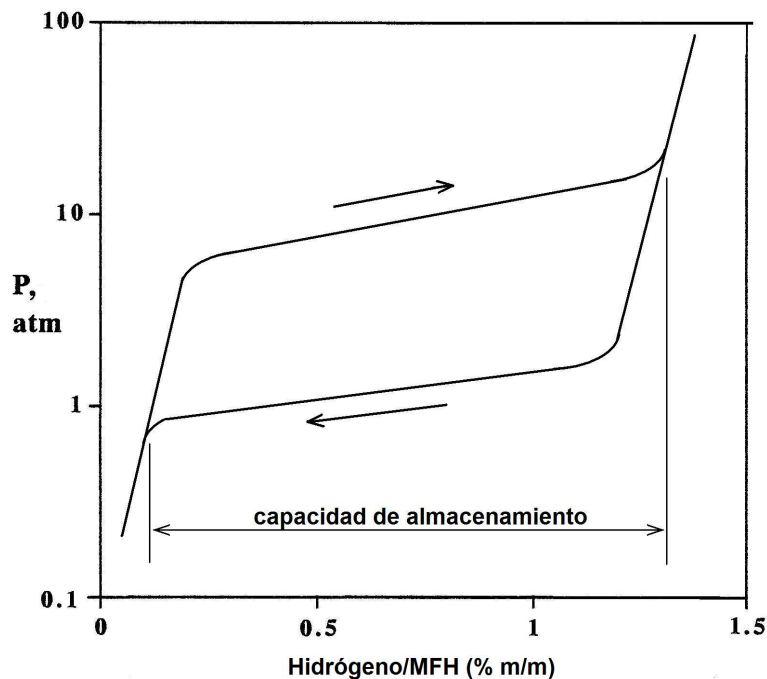


Figura 1-2: Isoterma esquemática de un MFH genérico. Se presenta la diferencia de presión de absorción y desorción mencionada en la Figura 1-1, y la capacidad de almacenamiento del MFH.

En base a lo descripto, los MFH pueden utilizarse para almacenar hidrógeno y, en particular, en el diseño de fuentes portátiles. La fuente deberá trabajar como mostramos en líneas rojas de la Figura 1-1: absorbiendo hidrógeno a bajas presiones y temperaturas (cerca de condiciones ambientales, el punto A), y luego liberando hidrógeno a mayores presiones cuando se le aumenta la temperatura (en el punto D). Las principales ventajas de una fuente de este tipo son:

- tamaño compacto: los MFH pueden contener elevadas densidades de hidrógeno. Dado que el hidrógeno está almacenado en un compuesto, el volumen de hidrógeno gaseoso en el contenedor del material es muy bajo en comparación al de un cilindro estándar, y su presión menor. Esto permite reducir considerablemente el tamaño y el peso del contenedor.
- seguridad: en condiciones de almacenamiento el hidrógeno está en el material formando un hidruro, en equilibrio con hidrógeno gaseoso a

baja presión. En estas condiciones, no se espera el crecimiento catastrófico de fisuras en el contenedor. Además, ante una eventual rotura, no se produciría una brusca expansión del hidrógeno contenido en el recipiente con lo cual se minimiza el riesgo de explosiones.

Existen varios estudios conceptuales que plantean el uso de MFH en fuentes de hidrógeno. En general, estos estudios utilizan modelos matemáticos o numéricos para predecir características, como la evolución de los perfiles térmicos dentro del recipiente, la velocidad de desorción o la conductividad térmica efectiva [3, 4, 5]. Algunos, además, incluyen una comparación con un modelo experimental de fuente, para validar los resultados teóricos; por ejemplo, M. Botzung *et al.* construyeron un dispositivo capaz de almacenar 106 g de hidrógeno, en un volumen total de 480 x 280 x 116 mm³ [6]. Sin embargo, todos estos modelos experimentales no se construyeron para ser utilizados como fuente de hidrógeno, sino para estudiar su comportamiento y validar resultados teóricos.

Basados en el principio que ilustra la Figura 1-1 se han construido compresores de hidrógeno utilizando MFH de distintas características en dos o más etapas de compresión. Dispositivos de este tipo son capaces de alcanzar presiones de hasta 4000 bar [7], o de brindar un gran caudal de hidrógeno, hasta 900 g/h [8].

Nuestro interés es modelar mecánica y térmicamente, construir y caracterizar una fuente liviana y portátil, con capacidad para almacenar 2.5 g de hidrógeno, que pueda alcanzar presiones hasta 60 bar. El destino principal de esta fuente es proveer de hidrógeno a un reactor que permite estudiar la interacción de muestras con hidrógeno mientras se realiza un experimento de difracción de rayos X en forma simultánea [9]. Proyectamos además su uso en experimentos de neutrografía, en el reactor RA-6 [10].

Para diseñar y caracterizar esta fuente, aplicaremos diversos métodos, que describimos en el Capítulo 2, y cuyos resultados presentamos en el Capítulo 3. En el Capítulo 4 discutimos sobre las implicancias de estos resultados, presentando las conclusiones en el Capítulo 5.

2 Métodos

Hemos aplicado diversos métodos experimentales y numéricos para el diseño y caracterización de la fuente. Vamos aquí a describirlos con un poco más de detalle.

2.1 Ensayos de tracción

Para determinar la resistencia mecánica del material estructural del contenedor realizamos ensayos de tracción. Las muestras fueron confeccionadas con el mismo material que utilizamos para construir la fuente (un tubo de acero inoxidable AISI 316L de 50 mm de diámetro), tomando en cuenta una probeta modelo propuesta por la norma ASTM E 8M – 04 [11]. La dimensión principal de las probetas es la dirección longitudinal del caño. Éstas, por tanto, quedaban con la curvatura del caño en la dirección perpendicular a la del ensayo. En la Figura 2-1 presentamos una foto de las probetas realizadas sobre papel cuadriculado cada 5 mm para poder apreciar sus dimensiones.

Efectuamos los ensayos en una máquina *Instron 5567* dotada de una cámara de alta temperatura, con una celda de carga de 30 kN, a una velocidad de desplazamiento constante de 0.25 mm/min. Realizamos los ensayos a 20°C, 100°C y 150°C, calentando la muestra con el horno de la máquina *Instron*, en los casos que fuera necesario. Medimos la temperatura de la probeta con la termocupla propia del horno. Esperamos un tiempo de una hora para que se establezca la temperatura en cada ensayo. La elongación de la muestra la medimos con un extensómetro MTS modelo 632-12C-20, de 25 mm de longitud de medición.

Obtenemos la tensión de fluencia a partir de los datos de elongación y tensión, mediante el criterio del 0.2%.



Figura 2-1: Foto de las probetas para el ensayo de tracción, realizadas con el mismo material que utilizamos para construir la fuente. El cuadrículado de fondo es de 5 mm de lado.

2.2 Simulaciones mediante elementos finitos

Utilizamos un software de diseño mecánico CAD, acoplado a un programa de modelado de estructuras por el método de elementos finitos, para analizar la distribución de tensiones sobre la estructura de fuente en condiciones de presión interna. Asimismo, el programa de modelado también es capaz de calcular estados térmicos estacionarios. Con estas herramientas fuimos refinando el diseño de la fuente, agregándole detalles, y simulando su respuesta ante presión interna y calentamiento interno. El programa permite modificar las propiedades mecánicas y térmicas de cada elemento, por lo cual pudimos simular distintas configuraciones y características.

El modelo mecánico del dispositivo utiliza un material isotrópico elástico lineal, que consta de 24897 elementos tetraédricos y 40960 nodos. El modelo térmico tiene en cuenta la radiación, convección y conducción del calor, y utiliza 9516 elementos tetraédricos, y 14338 nodos.

2.3 Simulación de la variación temporal del perfil térmico

Realizamos una simulación de la variación temporal del perfil térmico y el frente de una deshidruración con un programa desarrollado en un entorno *Microsoft Visual Studio 6.0*.

El programa resuelve la ecuación de conducción de calor en una geometría simple: un cilindro hueco infinito con simetría de revolución, relleno con un MFH, mantenido a presión constante, calefaccionado con potencia constante internamente y refrigerado por convección natural exteriormente. El estado inicial es estacionario; luego aumentamos la potencia entregada internamente y por tanto aumenta la temperatura dentro del cilindro. Cuando en un punto la temperatura alcanza la temperatura de desorción, comienza allí la reacción de deshidruración. Dado que la reacción es endotérmica, el programa considera el calor de reacción necesario para pasar de fase hidruro a la mezcla de fases (metal + hidrógeno). Así, la velocidad de avance del frente de deshidruración estará afectada por la potencia entregada, la conductividad térmica del material y el calor de reacción.

El programa permite ajustar distintos parámetros, como potencia, potencia inicial, temperatura ambiente, temperatura de desorción, conductividad térmica del metal y del hidruro. Otras propiedades del sistema (como por ejemplo capacidad de absorción del metal, entalpía de formación, densidad) no se consideraron variables ya que dependen únicamente del material, y por tanto una vez elegido un MFH no cambiarán.

Las ecuaciones térmicas utilizadas son expresiones particulares de la ecuación de conducción de calor. Para llegar a estas expresiones particulares, realizamos una serie de aproximaciones, a saber: cinética de reacción instantánea, discretización de las variables temporal y radial según el método de diferencias finitas. Para más información al respecto, recomendamos consultar la referencia [12]. Analizaremos a continuación cada paso del programa más en detalle, para luego explicar el procedimiento completo.

2.3.1 Cálculo del estado estacionario inicial

Para obtener una primera aproximación al estado estacionario inicial, utilizamos la resolución analítica del problema estacionario con flujo de calor constante en la cara interna, y convección natural en la cara externa. En tal condición, resulta:

Ecuación 2-1

$$T_j = \begin{cases} \frac{q_0}{2\pi L} \left[-\frac{1}{k_M} \ln\left(\frac{r_j}{r_I}\right) - \frac{1}{k_{MH}} \ln\left(\frac{r_I}{R}\right) + \frac{1}{hR} \right] + T_{amb} & \text{si: } r_j < r_I \\ \frac{q_0}{2\pi L} \left[-\frac{1}{k_{MH}} \ln\left(\frac{r_j}{R}\right) + \frac{1}{hR} \right] + T_{amb} & \text{si: } r_j \geq r_I \end{cases}$$

Siendo: T la temperatura en el punto a analizar, q_0 la potencia entregada internamente, L el largo del cilindro, R el radio externo, h el coeficiente de convección en la pared externa, k la conductividad térmica, y r_I la posición de la interfase M – MH.

Mediante esta ecuación podemos determinar la posición de la interfase, que es el punto donde la temperatura coincide con la temperatura de equilibrio de desorción, $T_{eq,desor}$. Dado que el esquema utilizado es de diferencias finitas, tomamos la posición de la interfase como el nodo más interior de los dos que rodean al punto de la interfase, al que llamaremos I .

Una vez calculada la posición de la interfase, recalculamos el estado estacionario con el mismo método que utilizaremos para obtener los perfiles térmicos:

Ecuación 2-2

$$\left\{ \begin{array}{l} -T_0 + T_1 = \frac{q_0}{2\pi r_0 L k} \left(\Delta r - \frac{\Delta r^2}{r_0} \right) \quad j = 0 \\ \frac{k_M}{k_{MH}} T_{I-1} + \left(-1 - \frac{k_M}{k_{MH}} \right) T_I + T_{I+1} = 0 \quad j = I \\ T_{N-1} + \left(-1 - \frac{h\Delta r}{k} \right) T_N = \frac{h\Delta r}{k} T_{amb} \quad j = N \\ \left(1 - \frac{\Delta r}{2r_j} \right) T_{j-1} - 2T_j + \left(1 + \frac{\Delta r}{2r_j} \right) T_{j+1} = 0 \quad \forall \text{otro } j \end{array} \right.$$

La conductividad térmica de cada punto debe coincidir con las del material en ese lugar; de allí la importancia de calcular primero la posición de la interfase.

2.3.2 Cálculo del perfil de temperaturas

A partir del perfil térmico del instante anterior (sea éste el estado estacionario descrito más arriba, u otro perfil térmico transitorio) calculamos el nuevo perfil de temperaturas según:

Ecuación 2-3

$$\left\{ \begin{array}{l} \left(-1 - \frac{\Delta r^2}{\alpha \Delta t} \right) T_0(t) + T_1(t) = -\frac{\Delta r^2}{\alpha \Delta t} T_0(t - \Delta t) + \frac{q}{2\pi r_0 L k} \left(\Delta r - \frac{\Delta r^2}{r_0} \right) \quad j = 0 \\ \frac{k_M}{k_{MH}} T_{I-1}(t) + \left(-1 - \frac{\Delta r^2}{\alpha_{MH} \Delta t} - \frac{k_M}{k_{MH}} \right) T_I(t) + T_{I+1}(t) = -\frac{\Delta r^2}{\alpha_{MH} \Delta t} T_I(t - \Delta t) \quad j = I \\ T_{N-1}(t) + \left(-1 - \frac{\Delta r^2}{\alpha \Delta t} - \frac{h\Delta r}{k} \right) T_N(t) = -\frac{\Delta r^2}{\alpha \Delta t} T_N(t - \Delta t) + \frac{h\Delta r}{k} T_{amb} \quad j = N \\ \left(1 - \frac{\Delta r}{2r_j} \right) T_{j-1}(t) + \left(-2 - \frac{\Delta r^2}{\alpha \Delta t} \right) T_j(t) + \left(1 + \frac{\Delta r}{2r_j} \right) T_{j+1}(t) = -\frac{\Delta r^2}{\alpha \Delta t} T_j(t - \Delta t) \quad \forall \text{otro } j \end{array} \right.$$

Siendo: q la potencia entregada internamente, α la difusividad térmica. Las constantes térmicas (conductividad y difusividad térmica) corresponden al metal o al hidruro dependiendo de la posición a analizar.

2.3.3 Cálculo de la posición del frente de deshidruración

Una vez obtenido el perfil de temperaturas, obtenemos un perfil de nivel de hidruración. Éste es un valor asociado a cada intervalo de posición radial que

representa la cantidad de hidrógeno que contiene esa región en forma de hidruro, normalizada al máximo que puede contener.

Para cada intervalo $(j, j + 1)$, calculamos el perfil de nivel de hidruración de la siguiente manera:

Ecuación 2-4

$$Niv_hid_{(j,j+1)}(t) = \begin{cases} 0 & si : T_{j+1} > T_{eq.desor} \\ 1 & si : T_j < T_{eq.desor} \\ \frac{T_j - T_{eq.desor}}{T_j - T_{j+1}} & si.no \end{cases}$$

Ahora bien, para que la reacción se produzca sólo en el sentido de la desorción, agregamos una condición adicional:

Ecuación 2-5

$$\begin{aligned} &si : Niv_hid_{(j,j+1)}(t) > Niv_hid_{(j,j+1)}(t - \Delta t) \\ \Rightarrow &Niv_hid_{(j,j+1)}(t) = Niv_hid_{(j,j+1)}(t - \Delta t) \end{aligned}$$

El valor de perfil de nivel de hidruración que corresponde al estado estacionario inicial se calcula de manera idéntica, excepto por la regulación de la Ecuación 2-5 (ya que tiene sentido únicamente en procesos transitorios).

La manera de definir el perfil de nivel de hidruración nos asegura que hay a lo sumo un único punto con nivel de hidruración distinto de 0 y de 1. De esta manera, si el intervalo $(j, j + 1)$ es el intervalo de j menor que tiene nivel de hidruración distinto de 0, j será la posición de la interfase (l) a los efectos del cálculo térmico.

2.3.4 Corrección del perfil de temperaturas

A partir de los niveles de hidruración actualizado y del instante de tiempo anterior, ajustamos el perfil térmico para tener en cuenta el calor necesario para que se realice la reacción. Ajustamos cada punto del perfil térmico según:

Ecuación 2-6

$$T_j(t) = T_j(t) - \frac{1}{2} \frac{\Delta h_f (\%alm)}{c_p} (\Delta NH_{(j-1,j)}(t) + \Delta NH_{(j,j+1)}(t))$$
$$con : \Delta NH_{(j,j+1)}(t) = Niv_hid_{(j,j+1)}(t - \Delta t) - Niv_hid_{(j,j+1)}(t)$$

Siendo: Δh_f el calor de desorción por unidad de masa de hidrógeno generado, en valor absoluto; ($\%alm$) la capacidad de almacenamiento del material, y c_p la capacidad calorífica del material.

2.3.5 Procedimiento del programa

El procedimiento seguido en el programa para calcular la variación de los perfiles térmicos con el tiempo es el siguiente:

- Cálculo de un estado estacionario inicial, con potencia q_0 , utilizando la Ecuación 2-1. A partir de allí, obtención de la posición inicial de la interfase. Recálculo del estado estacionario inicial con la Ecuación 2-2.
- Cálculo de la evolución temporal: se repiten los pasos siguientes durante un cierto tiempo (típicamente se simulan 20000 segundos):
 - Cálculo del perfil térmico, con una potencia constante q , utilizando la Ecuación 2-3.
 - Cálculo del nuevo perfil de hidruración según la Ecuación 2-4. Corrección para tener en cuenta que sólo hay desorción y no absorción, mediante la Ecuación 2-5.
 - Corrección del perfil de temperaturas con la energía necesaria para liberar el hidrógeno que predice el punto anterior, con la Ecuación 2-6.

2.4 Ensayos de ciclado

Para evaluar el comportamiento del MFH en función de reiterados ciclos de absorción y desorción de hidrógeno, utilizamos un equipo especialmente diseñado para tal fin, que de aquí en más llamaremos *ciclador* [13]. El ciclador permite hidrurar y deshidrurar muestras utilizando un lazo cerrado de hidrógeno; consta esencialmente de tres partes: un reactor, un volumen

intermedio, y una fuente/sumidero de hidrógeno. El reactor, dadas sus características constructivas, permite colocar una muestra de aproximadamente 1 g a una cierta temperatura, que se mantiene constante mediante un calefactor.

El estudio se realiza conectando el reactor con el volumen intermedio, el cual se llena de hidrógeno hasta una presión muy superior a la presión de absorción del material bajo estudio a la temperatura del reactor. Una vez conectados, se mide la evolución de la presión en el sistema durante un tiempo predeterminado. La diferencia entre la presión inicial (en el momento de conectar el reactor con el volumen intermedio) y la presión final es proporcional a la cantidad de hidrógeno absorbido por el material. Para estudiar la desorción el procedimiento es similar, pero el volumen intermedio debe estar a una presión inferior a la presión de desorción del material. En el presente estudio realizamos un ciclo cada 10 minutos

2.5 Ensayos de absorción y desorción

Para caracterizar la absorción y desorción de la fuente utilizamos un equipo volumétrico fabricado en nuestro laboratorio [14]. Éste consta de un controlador de flujo (que asegura de manera precisa la cantidad de hidrógeno que ingresa y egresa en la fuente), cuatro válvulas esféricas, un sensor de presión y un sensor de temperatura (ver Figura 2-2). Un cilindro con hidrógeno a alta presión y una bomba de vacío se conectan en la entrada y en la salida respectivamente. Realizamos el control y la adquisición de datos mediante un programa propio desarrollado en un entorno *Microsoft Visual Studio 6.0*. Mantuvimos constante la temperatura dentro de la fuente mediante un calefactor y un controlador de temperatura tipo PID.

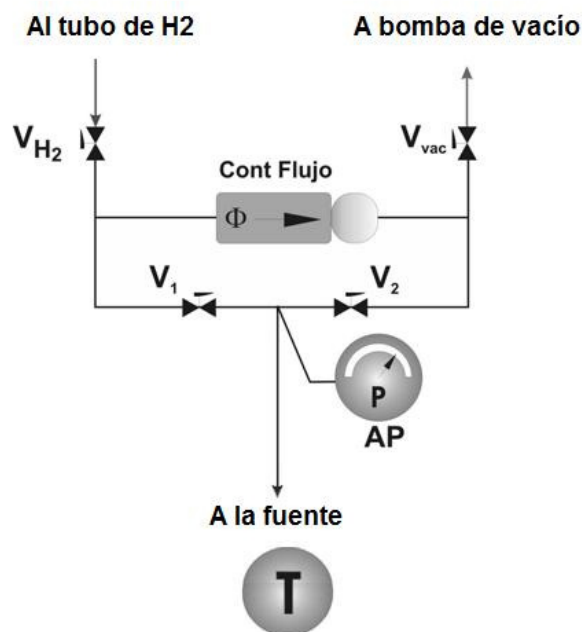


Figura 2-2: Esquema del equipo volumétrico utilizado para caracterizar la fuente. AP es un sensor de presión, T es un sensor de temperatura colocada en el interior de la fuente, V_1 , V_2 , V_{vac} y V_{H_2} son válvulas esféricas automatizadas.

Estudiamos la capacidad de almacenamiento de la fuente midiendo isothermas dinámicas de absorción y desorción. Este método permite obtener una isoterma mucho más rápidamente que el método estándar (ingresar una cierta cantidad de hidrógeno, y esperar a que la presión dentro de la fuente se estabilice); este ahorro de tiempo es crucial en nuestro caso debido a la gran cantidad de MFH que utilizamos, que hacía que cada absorción o desorción durase entre tres y cuatro días. El procedimiento es el siguiente: para realizar una absorción, las válvulas V_{H_2} y V_2 se abren y las válvulas V_1 y V_{vac} se cierran; por otra parte, el controlador de flujo se puede ajustar para que permita el paso de un cierto flujo de hidrógeno, que mantuvimos constante, y además puede medir esa cantidad. De esta manera, todo el hidrógeno que entra en la fuente pasa por el controlador de flujo y puede ser medido. Luego, a partir de las mediciones de presión y temperatura en función del tiempo dentro de la fuente, y de flujo de hidrógeno, podemos reconstruir la isoterma de absorción. Para realizar una desorción, debemos colocar el cuadro de válvulas en la posición inversa, con el

fin de medir la cantidad de hidrógeno que egresa de la fuente; por lo demás, el procedimiento es equivalente.

Efectuamos las mediciones a distintas temperaturas y utilizando el MFH solo y con elementos adicionales para mejorar su conductividad térmica de forma tal de caracterizar el comportamiento de la fuente en distintas condiciones.

También utilizamos el equipo volumétrico para estudiar la respuesta en presión de hidrógeno en función de la temperatura interna de la fuente, y la respuesta temporal de estas dos variables ante cambios de instrucción al controlador de temperatura, para establecer parámetros de operación.

3 Cálculos y Resultados

3.1 Cálculos preliminares

Para dimensionar la fuente, hicimos un cálculo aproximado de cuánto hidrogeno debe entregar.

Como mencionamos en la Introducción, el objetivo primario de la fuente es abastecer de hidrógeno a un reactor volumétrico que permite realizar mediciones simultáneas de difracción de rayos X. El volumen del reactor para rayos X es aproximadamente 60 cm^3 , y estimamos el volumen de la cañería de conexión en 10 cm^3 adicionales. Para llenar ese volumen con hidrógeno a 60 bar y 0°C , hacen falta cerca de 0.4 g de hidrógeno. Respecto de la muestra, estimamos su masa en 5 g, y consideramos que sea capaz de absorber un 10% en masa de hidrógeno; por tanto, serían necesarios 0.5 g de hidrógeno adicionales para hidrurar la muestra completamente. En tal condición, la cantidad de hidrógeno necesaria para llenar el recipiente de hidrógeno e hidrurar completamente la muestra es 0.9 g. Asumiendo que se realizarán tres ciclos de carga y descarga completa en un dado experimento, es necesaria una masa total de 2.7 g de hidrógeno en la fuente.

Para obtener tal masa de hidrógeno, se necesitan aproximadamente 270 g de un MFH capaz de absorber hidrógeno de manera reversible al 1% en masa. Si el material está en polvo, su densidad será aproximadamente entre 2 y 4 g/cm^3 , con lo cual el volumen que ocupa (considerando el caso extremo) es 150 cm^3 . Adicionalmente, al hidrurarse el material se expande hasta un 20%, por tanto habrá que dejar un espacio adicional de 30 cm^3 , resultando necesario un volumen de 180 cm^3 para el alojamiento del MFH.

Este volumen se puede confinar con varias geometrías (por ejemplo: cúbica o cilíndrica); por facilidad constructiva, consideremos el caso cilíndrico. Si asumimos un diámetro de 5 cm, la altura del cilindro será aproximadamente 9 cm.

Haciendo un cálculo mecánico estimativo, para que un cilindro de acero de esas dimensiones soporte 60 bar de presión interna precisa un espesor de pared mínimo de 1.5 mm; las bases del cilindro deben tener un mínimo espesor de 9.6 mm.

3.2 Modelo mecánico

3.2.1 Selección de material estructural

El material estructural de la fuente debe cumplir con unos requisitos mínimos:

- tener buena resistencia a la fragilización por hidrógeno.
- tener adecuadas propiedades mecánicas (alta tensión de fluencia) a temperaturas del orden de los 150°C.
- ser relativamente económico.

Materiales conocidos por su relativo bajo costo y buenas propiedades mecánicas son los aceros. Dentro de ellos, observamos la respuesta de algunos de los más conocidos de ellos (AISI 304, 316 y 316L) ante una atmósfera de hidrógeno [15], y optamos por el AISI 316L ya que en él el hidrógeno penetra diez veces menos que los otros aceros.

3.2.2 Ensayo de tracción

Había a nuestra disposición un tubo del acero seleccionado de 5 cm de diámetro, y 2.3 mm de espesor de pared. Preparamos a partir de él probetas de tracción, para medir las propiedades mecánicas del acero. El resultado del ensayo de tracción es una tensión de fluencia mayor a 280 MPa a 20°C, que es mayor al mínimo exigido por la norma (170 MPa) [16]. En la Figura 3-1 presentamos los resultados de uno de los ensayos, y en la Figura 3-2 presentamos los resultados de otro ensayo llevado hasta la rotura. La resistencia (o UTS por sus siglas en inglés, *Ultimate Tensile Strength*) de la probeta es mayor a los 630 MPa. Los ensayos que realizamos nos permiten obtener las características del material en su dirección longitudinal, que debido a la forma de construcción del tubo pueden ser mejores a sus características en dirección angular.

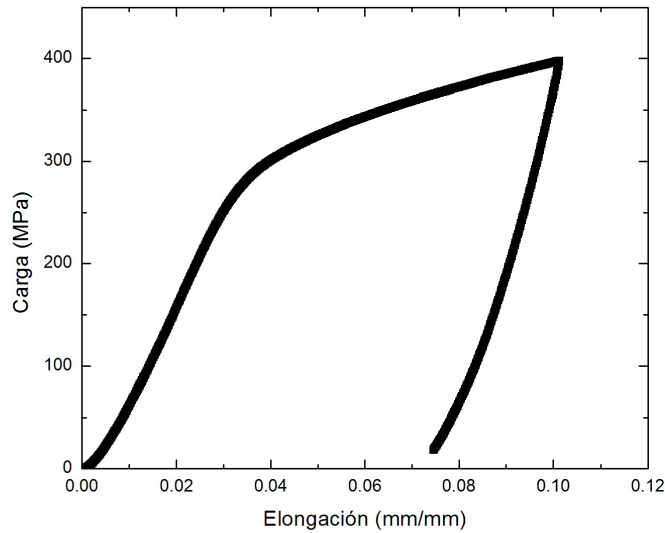


Figura 3-1: Resultado del ensayo de tracción de una muestra del material estructural de la fuente, a 20°C. La tensión de fluencia obtenida de este ensayo es (282 ± 4) MPa

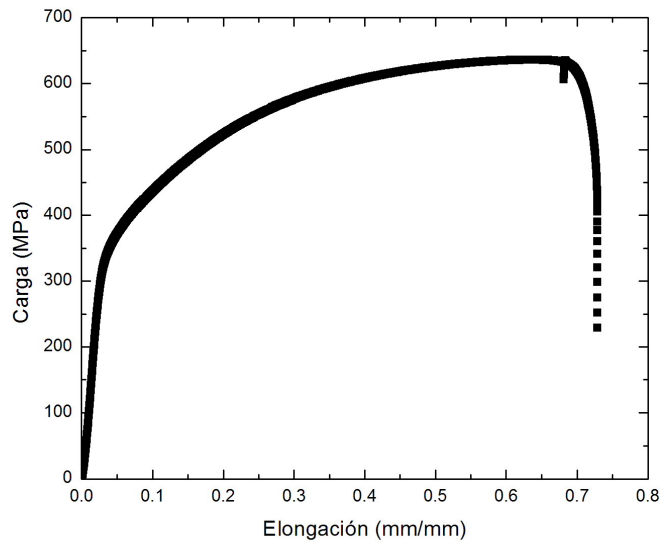


Figura 3-2: Resultado del ensayo de tracción de una muestra del material estructural de la fuente, a 20°C, hasta la rotura de la muestra. La tensión de fluencia obtenida en este ensayo es (300 ± 6) MPa. La resistencia del material es (635 ± 2) MPa.

3.2.3 Simulación mediante elementos finitos

Utilizando los resultados obtenidos en los ensayos de tracción, realizamos una simulación con el programa de elementos finitos. Primero, realizamos los cálculos sobre una geometría cilíndrica cerrada, con tapas planas y de

diámetro igual al del cilindro. Luego, fuimos agregando detalle según evolucionaba el diseño de la fuente. Realizamos la simulación con una presión interna de 60 bar.

Presentamos un corte del esquema final de la parte estructural de la fuente en Figura 3-3, y la máxima tensión normal en cada punto calculada con el programa en la Figura 3-4. El resultado predice que la máxima tensión normal será de 121 MPa. (Para ver los resultados de tensión de von Mises y máxima diferencia de tensiones principales, dirigirse al Apéndice A).

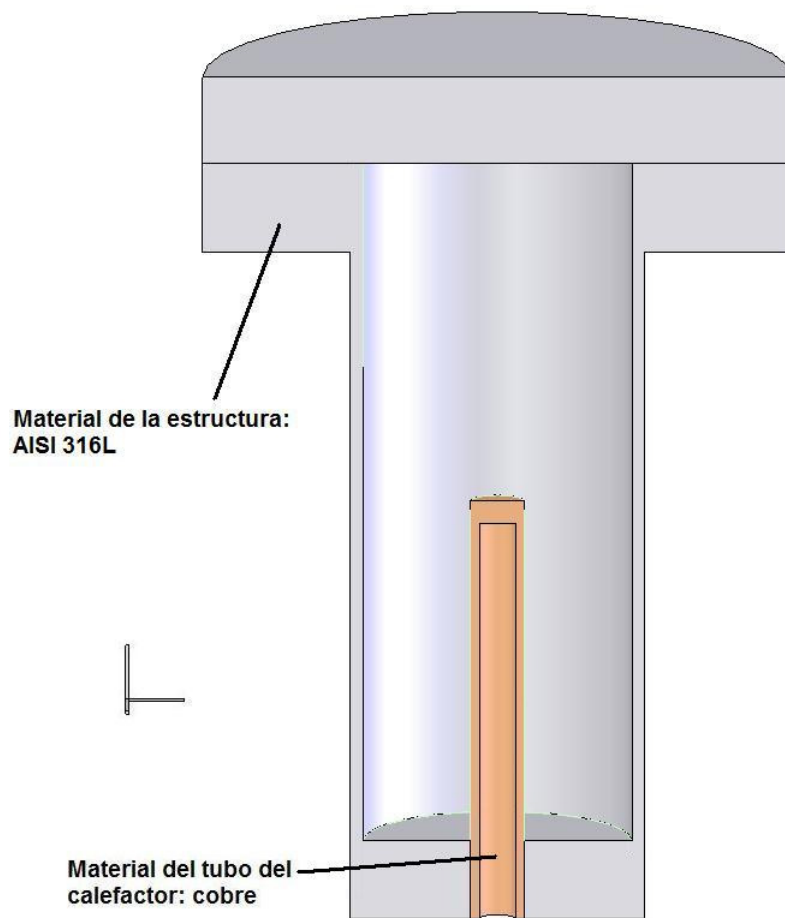


Figura 3-3: Esquema de la fuente utilizado para realizar la simulación de la distribución de tensiones en ella con el método de elementos finitos. El esquema presentado es un corte longitudinal de la fuente. Los ejes pequeños de la izquierda miden 1 cm cada uno.

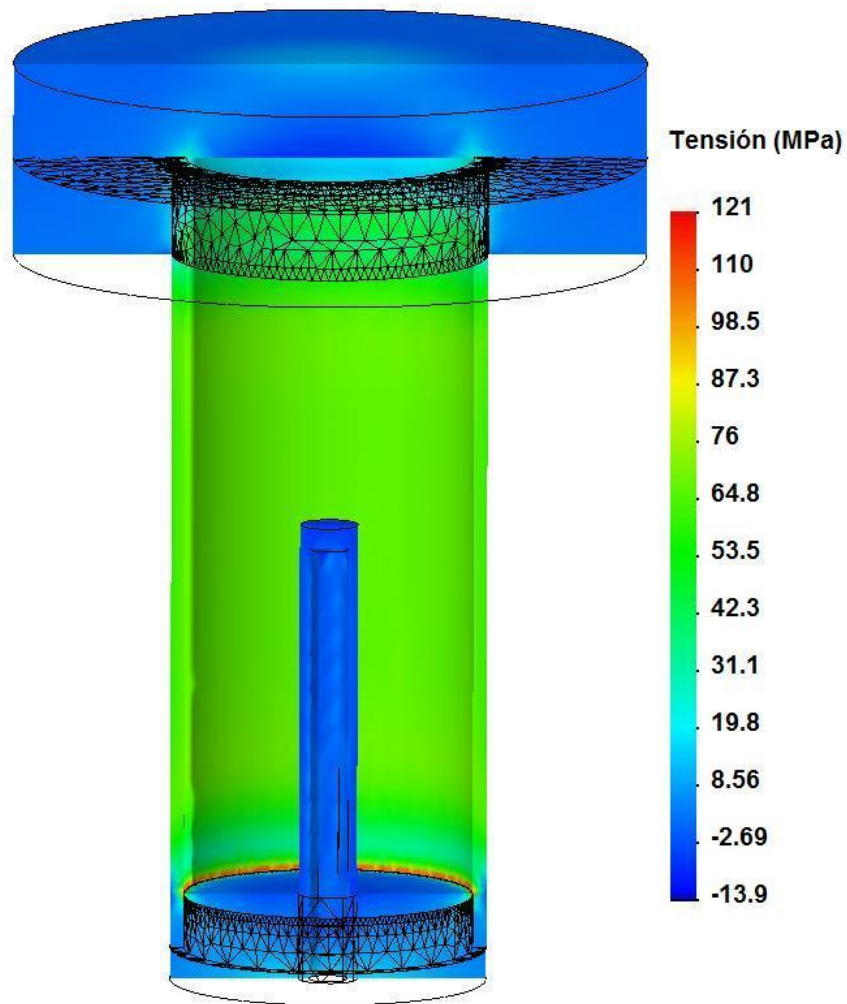


Figura 3-4: Simulación de la distribución de la mayor tensión normal sobre la fuente, al aplicarle una presión interna de 60 bar. El esquema presentado es un corte longitudinal de la fuente, y se observa en él un detalle de la densificación de elementos en las zonas críticas. La tensión máxima alcanzada es 121 MPa, valor mucho menor a la tensión de fluencia obtenida mediante el ensayo de tracción (280 MPa).

3.2.4 En síntesis...

Podemos observar en la Figura 3-4 que en toda la estructura, la mayor tensión normal obtenida (121 MPa) es mucho menor a la tensión de fluencia obtenida de los ensayos de tracción (280 MPa). Además, este valor simulado es menor a la cota inferior de tensión de fluencia de este tipo de aceros (170 MPa). Por esto, las dimensiones propuestas para la fuente son apropiadas para la presión nominal.

3.3 Modelo térmico

3.3.1 Generalidades

Según la literatura los MFH tienen una conductividad térmica típica del orden de los 0.5 a 1.5 W/mK [17], dependiendo de su estado de hidruración y de la presión de hidrógeno. Con el agregado de otros materiales buenos conductores (como cobre o aluminio) mezclado con el polvo del MFH, la conductividad térmica aumenta; por ejemplo, agregando 5% o 10% de cobre la conductividad térmica efectiva aumenta hasta 8 W/mK y 15 W/mK respectivamente [18].

En una fuente como la que estamos diseñando es deseable una gran conductividad térmica, ya que tiene varios efectos positivos:

- disminuye la inercia térmica del material, y por tanto mejora la respuesta temporal de la fuente
- disminuye las diferencias de temperatura entre los puntos extremos de la fuente, y por tanto disminuye la temperatura máxima que hay que alcanzar.
- favorece al funcionamiento acoplado de la fuente, ya que en todo momento la temperatura dentro de la fuente es aproximadamente la misma.

Por todo esto, consideramos importante colocar un buen conductor térmico mezclado con el MFH dentro de la fuente.

3.3.2 Cálculos preliminares

A priori, realizando un simple cálculo analítico en una geometría simplificada de la fuente, obtuvimos que agregando 10% de cobre a un MFH típico, se reduce la diferencia de temperatura entre el centro y el borde del cilindro de 60°C a 2°C, para una condición de borde de 150°C en el extremo del cilindro. Con lo cual, la temperatura en el centro de la fuente disminuye de 210°C a 152°C.

3.3.3 Simulación mediante elementos finitos

Para corroborar el resultado anterior, con la misma geometría analizada en la parte de simulación mecánica aplicamos condiciones de contorno de potencia

entregada dentro del material, y convección natural en aire en el exterior. En la Figura 3-5 definimos las condiciones de contorno sobre el esquema de la fuente, que mantuvimos para las simulaciones.

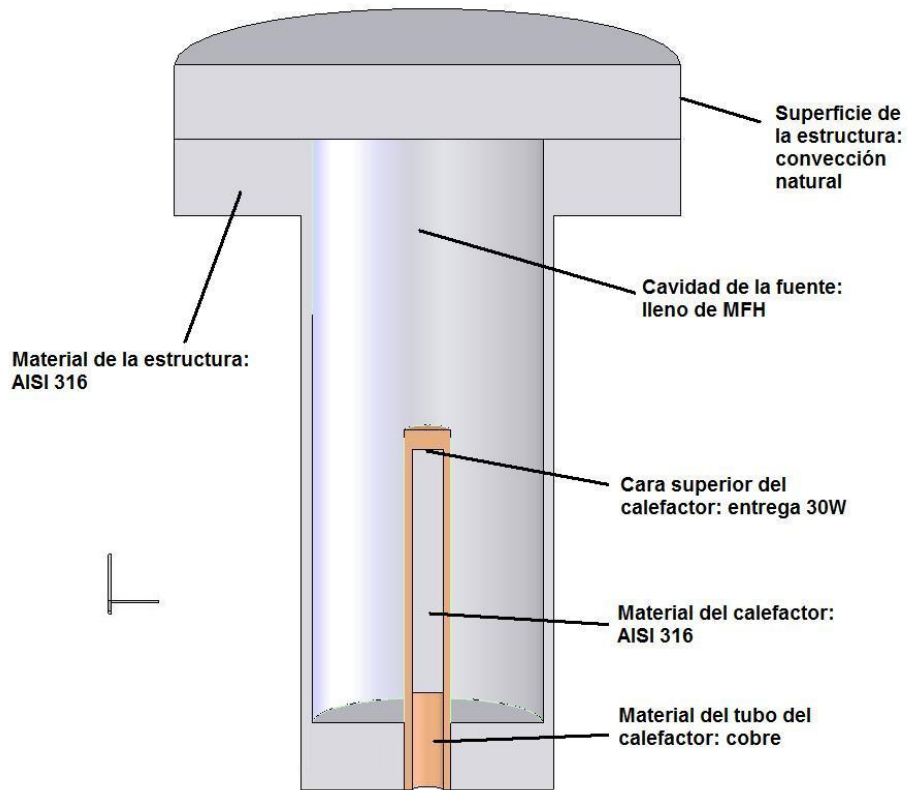


Figura 3-5: Condiciones de contorno y características de los materiales utilizados en la simulación de estacionarios térmicos en la fuente con el método de elementos finitos. El esquema presentado es un corte longitudinal de la fuente. Los ejes pequeños de la izquierda miden 1 cm cada uno.

La diferencia entre las dos simulaciones realizadas es el material que rellena la cavidad de la fuente: en un caso (cuyos resultados presentamos en la Figura 3-6) está rellena con MFH puro, mientras que en el otro caso (Figura 3-7) está relleno con una mezcla homogénea de MFH y 10% en peso de cobre. A continuación presentamos los resultados.

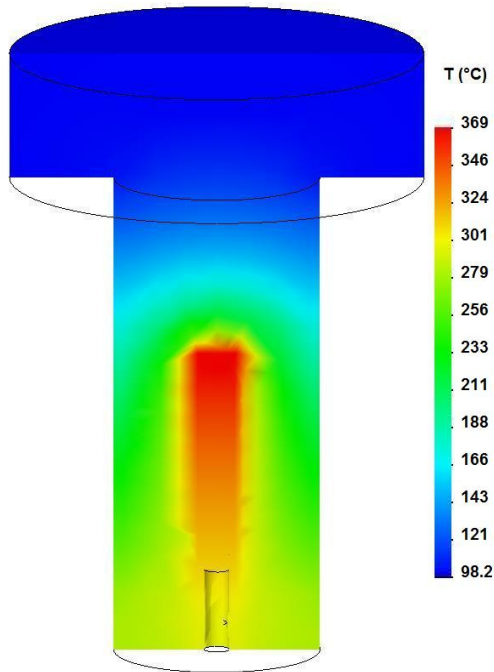


Figura 3-6: Resultado de la simulación térmica descrita en la Figura 3-5, con la cavidad de la fuente rellena únicamente con el MFH.

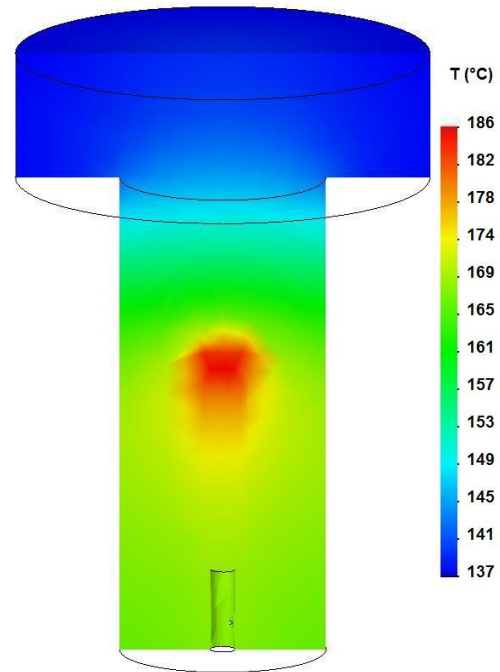


Figura 3-7: Resultado de la simulación térmica descrita en la Figura 3-5, con la cavidad de la fuente rellena con el MFH mezclado con un 10% en peso de cobre.

Es de notar que la diferencia de temperatura entre la máxima y la mínima calculada en la situación sin cobre es aproximadamente cinco veces mayor a la situación con cobre. También es notorio que la mayor diferencia de temperatura se obtiene en la dirección axial y no la radial.

3.3.4 Simulación de la variación temporal del perfil térmico

Analizamos también la variación temporal del perfil térmico y del frente de deshidruración en una desorción, con una geometría simplificada utilizando el modelo presentado en el apartado 2.3. En la Tabla 3-1 presentamos los valores numéricos utilizados para las simulaciones. Presentamos en las siguientes figuras algunos resultados de las simulaciones, habiendo variado las características de la mezcla dentro de la fuente, la temperatura de desorción, y la potencia entregada.

Potencia inicial (q_0)	1 W
Radio externo (R)	25 mm
Coeficiente de convección natural (h)	4.3 W/m ² ·K
Largo (L)	150 mm
Entalpía de formación (Δh_f)	-30.9 kJ/mol H ₂
Capacidad de almacenamiento (%alm)	1%
Calor específico del MFH (c_p)	370 K/J·kg

Tabla 3-1: Valores numéricos utilizados en la simulación de la variación temporal del perfil térmico.

La Figura 3-8 muestra el resultado de la simulación de la evolución de temperatura en dos puntos de la fuente, en condiciones de MFH solo (a) y MFH mezclado con 10% de Cu (b). El punto Interno se refiere a la superficie del elemento calefactor interno. El punto Externo está tomado sobre la pared externa de la fuente. La Figura 3-8 (a) muestra que, como consecuencia de la pobre conductividad térmica del MFH, existe una notable diferencia entre la temperatura del calefactor interno y la temperatura de la pared externa. En otras palabras, es necesario calentar exageradamente la parte interna de la fuente para obtener la temperatura de deshidruración necesaria en la parte del MFH más cercana a la pared externa. Esta diferencia se elimina cuando el MFH se mezcla con un material que aumenta su conductividad térmica. La Figura 3-8 (b) muestra que una pequeña proporción de Cu es suficiente para uniformizar el perfil de temperaturas de la fuente.

La Figura 3-9 muestra este resultado con mayor detalle. En particular, en el recuadro se muestra que durante el *plateau* de desorción la diferencia de temperatura entre la parte interna y externa de la fuente es de sólo 3 K.

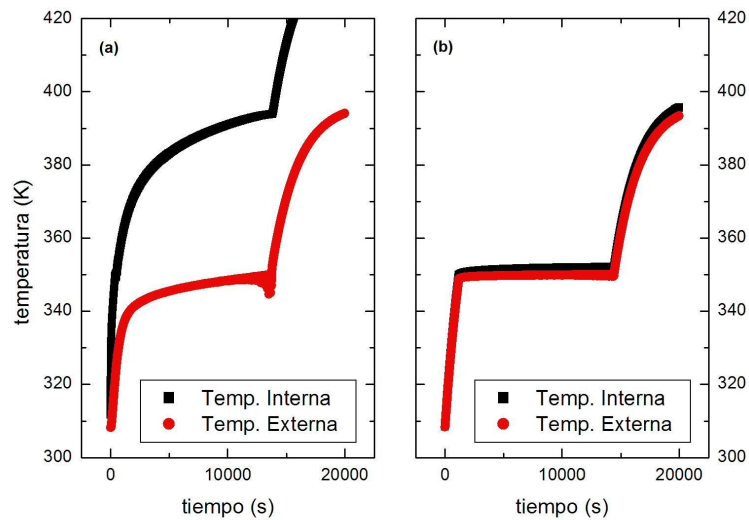


Figura 3-8: Resultado de la simulación de la evolución de temperatura en los extremos interno y externo de la fuente, para las situaciones (a) MFH puro, (b) MFH mezclado con un 10% en peso de cobre. Observamos que la diferencia de temperatura es mucho menor en el segundo caso, y que el tiempo en que termina la desorción (identificado como el quiebre de las curvas alrededor de los 15000 s) es aproximadamente el mismo en ambas situaciones. Las inestabilidades que se observan cerca de ese punto en (a) se deben a la discretización. La desorción se realiza a los 350 K

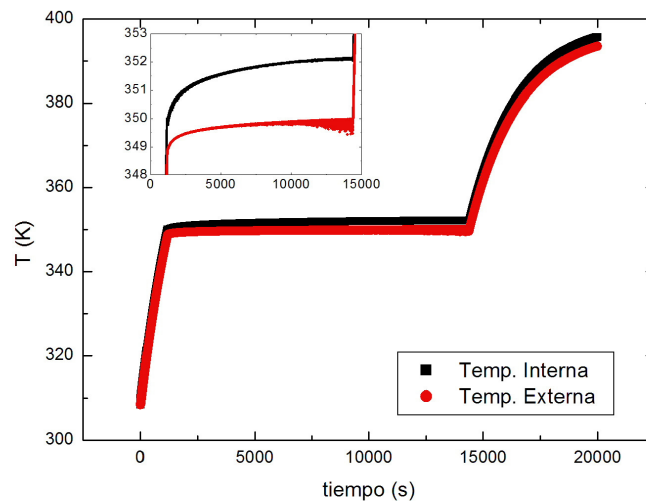


Figura 3-9: Resultado de la simulación de la evolución temporal de las temperaturas interna y externa de la fuente, rellena ésta de MFH con un 10% en peso de cobre. En el recuadro presentamos una ampliación de la evolución de las temperaturas durante la desorción; observamos allí que la máxima diferencia de temperaturas es de 3°C. La desorción se realiza a los 350 K.

La Figura 3-10 muestra resultados de la simulación de la respuesta de la fuente en casos de potencia entrante constante (a), y de temperatura constante (b). En el caso (a) simulamos la respuesta de la fuente, expresada en hidrógeno

desorbido, para MFH con distintas temperaturas de desorción y una potencia entregada de 10 W. Al aumentar la temperatura de desorción del MFH cae la tasa de producción de hidrógeno de la fuente. En el caso (b) tomamos un material hipotético con una temperatura de desorción de 77 °C. Observamos que para potencias entregadas por debajo de un umbral, la fuente no entrega hidrógeno. Esto se debe a que no se alcanza la temperatura de deshidruración en ningún punto interno de la fuente. Según lo esperado, superado ese umbral la tasa de producción de hidrógeno aumenta al aumentar la potencia entregada.

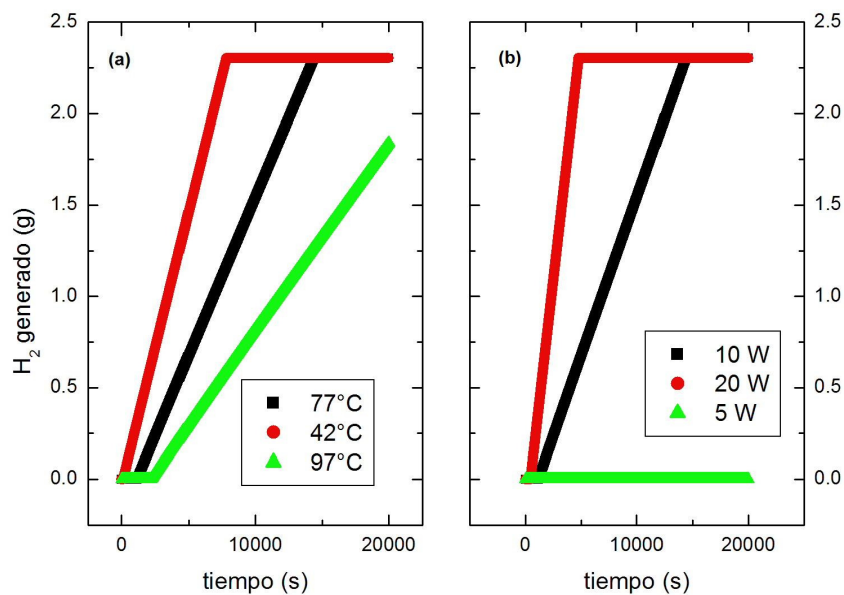


Figura 3-10: Resultados de la simulación de la desorción de hidrógeno, con la fuente rellena de MFH y 10% en peso de cobre, (a) variando la temperatura de desorción, y manteniendo una potencia entrante de 10W, (b) variando la potencia entrante, y manteniendo la temperatura de desorción en 77°C. Observamos que a mayor temperatura de desorción la tasa de producción de hidrógeno disminuye, debido a que las pérdidas de calor por la superficie de la fuente son más significativas. Asimismo, observamos que a bajas potencias entregadas no se produce hidrógeno, ya que la temperatura en toda la fuente es menor a la temperatura de desorción.

En la Figura 3-11 se presentan 3 perfiles de temperatura en función de la posición radial calculados a diferentes tiempos para la fuente que contiene MFH mezclado con 10% de Cu. La posición radial se mide desde el calefactor central a la pared externa. El MFH tiene una temperatura de desorción de 350 K. Observamos que la temperatura dentro de la fuente va aumentando en forma relativamente uniforme hasta alcanzar la temperatura de desorción. La

curva correspondiente a 1500 s indica que la diferencia de temperatura entre la zona del calefactor y la pared externa es de 1 K, aproximadamente. Una vez alcanzada la temperatura de desorción (curva a 2000 s), el hidruro comienza a disolverse. Como la reacción es endotérmica, se produce un descenso de temperatura en la zona donde se encuentra el frente de hidruro inicial. Sin embargo, a medida que la reacción avanza se alcanza un nuevo estado uniforme, como puede verse en la curva a 2500 s.

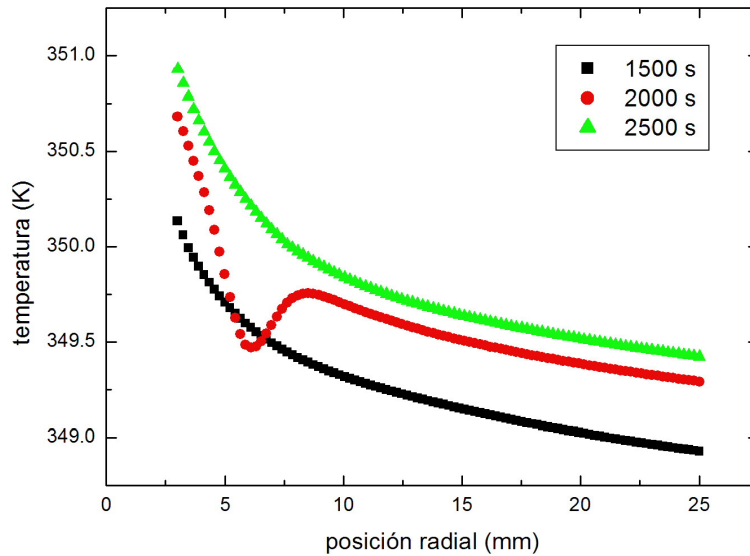


Figura 3-11: Resultado de la simulación de la evolución del perfil térmico para una desorción. La temperatura de equilibrio de desorción es 350 K. Observamos que a medida que se deshidrura, la temperatura disminuye en el lugar de la desorción, por debajo aún de la temperatura de equilibrio. Este efecto se debe a la forma en que resolvimos las ecuaciones térmicas.

3.3.5 En síntesis...

El agregado de cobre al MFH es necesario para homogeneizar la temperatura dentro de la fuente. Logrando pocos grados de diferencia, y un calentamiento parejo y rápido, podemos implementar un control de la temperatura eficiente dentro del recipiente.

3.4 Acople de modelos térmico y mecánico

Luego de realizados ambos modelados (mecánico y térmico) estamos en condiciones de analizar ambas situaciones a la vez. El modelo mecánico mostrado en 3.2.3 pierde validez en situaciones acopladas debido al aumento

de la ductilidad del acero con la temperatura, es decir, a la disminución de su tensión de fluencia. Dado que como base de diseño consideramos temperaturas de desorción hasta aproximadamente 150°C, y que con agregado de cobre la temperatura de la estructura no supera mucho esta temperatura (Figura 3-7), realizamos ensayos de tracción con probetas del material estructural de la fuente como las descritas más arriba a 100°C y 150°C.

Como resultado de estos ensayos obtuvimos tensiones de fluencia de 223 MPa y 207 MPa para 100°C y 150°C respectivamente, con una incerteza del 2%. En la presentamos los resultados de ambos ensayos.

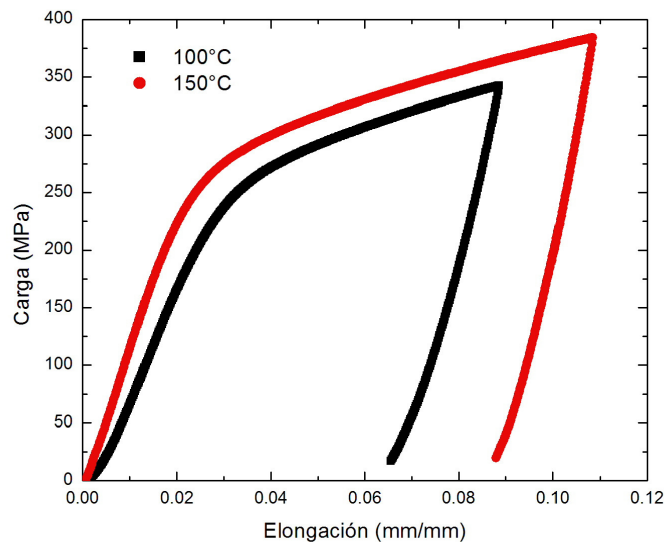


Figura 3-12: Resultado de los ensayos de tracción a 100°C y 150°C. La tensión de fluencia obtenida de estos ensayos es de 223 MPa y 207 MPa respectivamente, con una incerteza del 2%.

Como era esperado, se observa en estos ensayos una disminución de la tensión de fluencia, comparado con los resultados obtenidos a temperatura ambiente (280 MPa). Aún así, los valores de fluencia obtenidos en estos ensayos son muy superiores a los valores utilizados en las simulaciones a 60 bar. Por tanto, damos por satisfactorio el diseño estructural de la fuente.

3.5 Material formador de hidruros - MFH

3.5.1 Selección del MFH

Existen muchos MFH, con propiedades muy diferentes. Para seleccionar el MFH para la fuente, utilizamos la base de datos de MFH proporcionada por *Sandia National Laboratories*. Ésta contiene información sobre más de 1800 materiales distintos. A partir de esta información, efectuamos un proceso de selección para obtener un MFH acorde a nuestras necesidades:

- presiones de equilibrio entre 1 y 60 bar en un intervalo de temperaturas entre 0°C y 150°C.
- estabilidad frente a ciclos de hidruración y deshidruración. Para ello buscamos evitar compuestos con muchos componentes pues tienden a sufrir un proceso de desproporcionamiento. En líneas generales nos restringimos a compuestos con no más de tres elementos distintos.
- costo relativamente bajo: evitar materiales particularmente costosos, como el oro, titanio, etc.
- propiedades conocidas (abundante literatura al respecto).
- evitar compuestos de elevada toxicidad.

Luego de filtrar la base de datos considerando estas características, obtuvimos una lista de tres materiales potenciales:

- LaNi_5
- $\text{MmNi}_{4.5}\text{Al}_{0.5}$
- MmNi_4Cu

El *Mischmetal* (Mm) es una mezcla de tierras raras cuya composición depende fuertemente del proveedor y de las condiciones de producción, por lo cual sus propiedades no son tan seguras como las del LaNi_5 , aunque su costo es menor. Así pues, seleccionamos el LaNi_5 , que además es el más conocido de los tres. En la Tabla 3-2 presentamos algunas características de LaNi_5 , halladas en la bibliografía:

Presión desorción (a 100°C)	19 bar
Presión absorción (a 20°C)	2 bar
Capacidad de almacenamiento	1.28% m/m
Entalpía de formación	-30.8 kJ/mol H ₂

Tabla 3-2: Algunas características seleccionadas del LaNi₅. [2, 19]

Como ventaja adicional, el LaNi₅ puede ser reconstituido (puede regenerarse) luego de un proceso de degradación por ciclado mediante un tratamiento térmico simple. Éste consiste en colocar el material a una temperatura de 400°C en vacío dinámico durante algunas horas [20].

Para realizar este trabajo, adquirimos 250g de LaNi₅ comercial de la firma *REacton*. Para lograr propiedades estándar de absorción y desorción de hidrógeno fue necesario activar el material. El proceso de activación consistió en realizar algunos ciclos de carga y descarga de hidrógeno, aplicando hasta 40 bar en cada vez. Es de notar que, en las últimas cargas, la temperatura del material aumentaba muy abruptamente (de temperatura ambiente a 100°C en pocos minutos), mientras que en las descargas el efecto era el inverso (llegamos a medir -18°C como resultado de una descarga brusca).

3.5.2 Ensayos de ciclado

Para corroborar las propiedades de estabilidad ante ciclado, ensayamos en el ciclador descrito en el capítulo anterior una muestra activada de 1 g de LaNi₅ comercial, cargando y descargándola sucesivamente con hidrógeno, manteniéndola a una temperatura de 50°C. Presentamos los resultados de capacidad de absorción, normalizada con la capacidad de absorción en el primer ciclo, en función de la cantidad de ciclos efectuados sobre el material en la Figura 3-13.

Observamos que la capacidad de almacenamiento es del 92% de la capacidad inicial luego de 10 ciclos de absorción y desorción, del 88% luego de 50 ciclos, y del 80% luego de 180 ciclos.

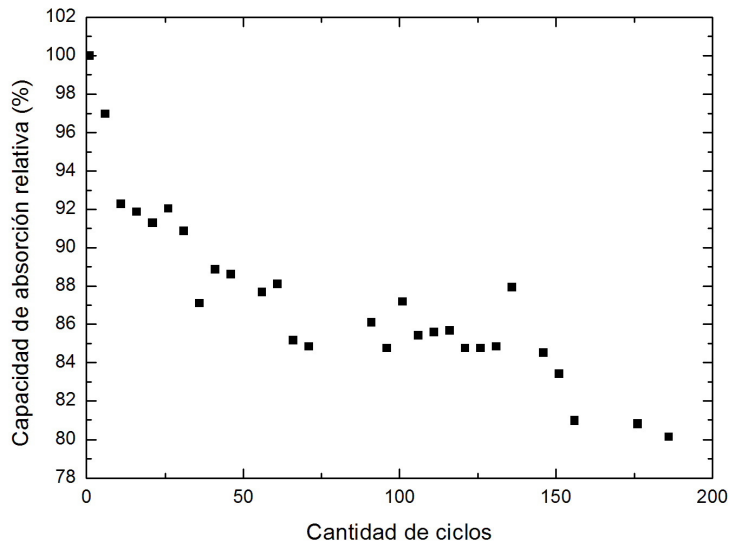


Figura 3-13: variación de la capacidad de absorción de una muestra de LaNi_5 en función del ciclado al que se la somete, relativa a la capacidad de absorción en el primer ciclo. Observamos que la capacidad de absorción luego de 10 ciclos es el 92% de la capacidad de absorción original; luego de 50 ciclos el 88%, y luego de 180 ciclos el 80%.

3.6 Construcción de la fuente

3.6.1 Estructura

La estructura de la fuente fue construida siguiendo el diseño que presentamos en la Figura 3-14. En la Figura 3-15 presentamos una vista explotada de la fuente para observar mejor los componentes. En el Apéndice A presentamos un esquema acotado de la fuente, y un cálculo con esas dimensiones según la norma ASME VIII.

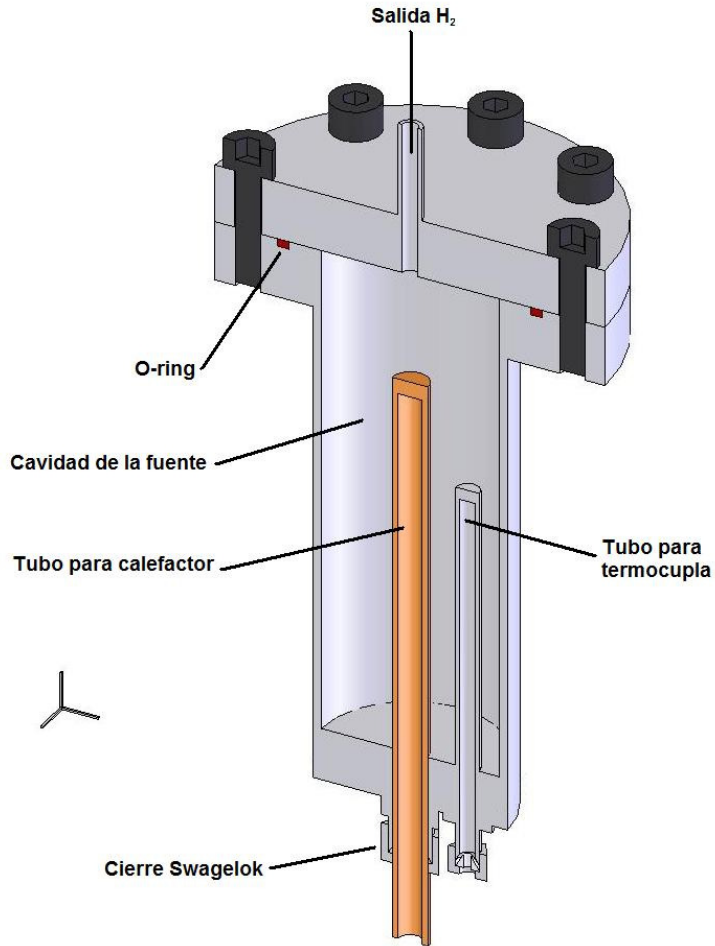


Figura 3-14: Esquema de la fuente en su forma final. El esquema presentado es un corte longitudinal de la fuente. Los ejes pequeños de la izquierda miden 1 cm cada uno.

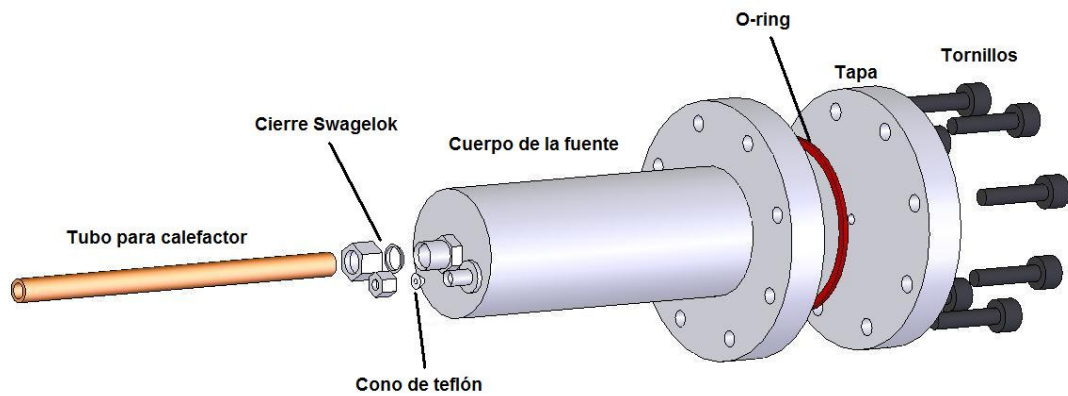


Figura 3-15: Vista explotada de la fuente.

El cuerpo de la fuente es un tubo de acero AISI 316L marca Swagelok de 5 cm de diámetro con una pared de 2.3 mm. En la parte superior se ha soldado un

aro de acero AISI 316L sobre el que se fresó el asiento para un o-ring de silicona que realiza el cierre, y se practicaron 8 orificios roscados. La tapa cierra contra este aro y posee orificios pasantes para 8 bulones y un orificio central para entrada y salida de hidrógeno. Sobre la parte inferior de la fuente se soldó una tapa de cierre del mismo acero. Esta tapa inferior posee dos orificios. Uno central de 9.4 mm de diámetro donde se coloca el tubo que contiene el calefactor. El tubo para calefactor se ajusta herméticamente a la fuente mediante un cierre *Swagelok*, que asegura la estanqueidad. Dentro del tubo para calefactor colocamos un calefactor eléctrico marca *Omega*, de 300W, con una termocupla. En el otro orificio se soldó un tubo de acero inoxidable para colocar otra termocupla. La termocupla va dentro de ese tubo, y la aseguramos ajustando la tuerca inferior sobre un cono de teflón. Controlamos la potencia entregada por el calefactor mediante un controlador de temperatura tipo PID, que toma la señal de la termocupla colocada junto al calefactor.

A la salida de la fuente colocamos un filtro unidireccional de 2 μm para evitar la pérdida de material por allí, y conectamos a continuación una válvula esférica manual. Presentamos en la Figura 3-16 una fotografía de la fuente armada, con los componentes que acabamos de describir.

El peso total de la fuente, incluidos los materiales que más adelante colocamos dentro, es de 3 kg. Es decir, sólo el 6% del peso de un cilindro de alta presión típico.



Figura 3-16: Fotografía de la fuente armada, con un marcador al lado como referencia de tamaño. A la salida de la fuente hay un filtro para evitar la pérdida de MFH, y a continuación una válvula esférica. Los cables que salen del tubo de cobre corresponden al calefactor.

3.6.2 Limpieza

Para evitar la presencia de residuos dentro de la fuente, que podrían empeorar su *performance*, lijamos el interior del recipiente con lijas al agua de graduación 400 y 600, y lo limpiamos con ácido clorhídrico diluido, agua y alcohol.

De esta manera, las imperfecciones que tuviera el recipiente se suavizan y el oxígeno que pudieran contener es más fácil de eliminar haciendo vacío. Es importante eliminar el oxígeno porque contamina al MFH, reduciendo su capacidad de absorción.

3.6.3 Ensayo estructural

Antes de comenzar con la carga de la fuente y su caracterización, ensayamos la integridad estructural y la permeabilidad de la fuente. Para ello, la cargamos primero con argón a 6 bar, y la dejamos cerrada durante 20 horas. Luego de este tiempo, la pérdida de presión fue indistinguible de la incerteza del instrumental de medición.

A continuación cargamos la fuente con distintas presiones de hidrógeno, hasta los 60 bar, y comprobamos con un aparato de detección de gases inflamables *LeakAlert*, marca *Scott/Bacharach*, sin detectar ninguna pérdida.

3.6.4 Reducción de los componentes de cobre

Para mejorar la conductividad térmica del MFH, luego de los resultados de las simulaciones térmicas, decidimos colocar alambres de cobre, apelmazados y retorcidos. Estos alambres y la parte del tubo calefactor expuesta al interior de la fuente, al ser de cobre se oxidan fácilmente; por tanto, debieron ser reducidos antes de que ser utilizados. Para ello, con la fuente cerrada, conteniendo el alambre de Cu y sin MFH, realizamos purgas con hidrógeno a presiones entre 4 y 6 bar, y modificando la temperatura dentro de la fuente entre 100 y 200 °C. Toda manipulación posterior del alambre, así como aquellas en que se abrió la fuente, fueron realizadas dentro de una caja de guantes bajo atmósfera de Ar.

3.6.5 Ensayos de absorción y desorción sin cobre

Una vez realizada la reducción de los componentes de cobre, colocamos en el interior de la fuente 244.0 g de LaNi₅. Esta operación fue realizada dentro de una caja de guantes con atmósfera controlada de Ar. En esta primera etapa

nos interesó estudiar la respuesta del dispositivo cargado solamente con el MFH. Los alambres de cobre quedaron dentro de la caja de guantes, para poder contrastar mediciones con y sin ellos.

A continuación, medimos la evolución de la presión en la fuente cargándola y descargándola con hidrógeno controladamente, manteniéndola a temperatura constante. A partir de los datos de presión y flujo de hidrógeno calculamos las isotermas dinámicas de absorción y desorción, que presentamos en la Figura 3-17 y la Figura 3-18 respectivamente, para diferentes temperaturas.

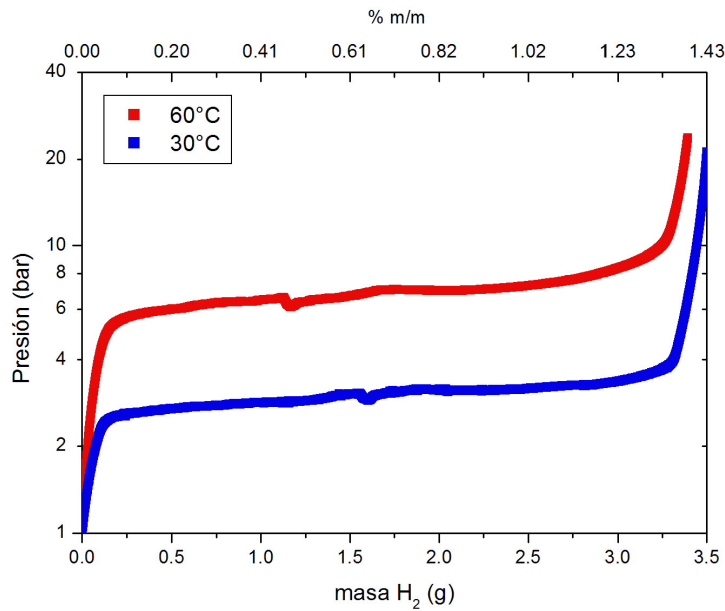


Figura 3-17: Isotermas dinámicas de absorción a distintas temperaturas, para la fuente con LaNi₅ sin agregado de cobre.

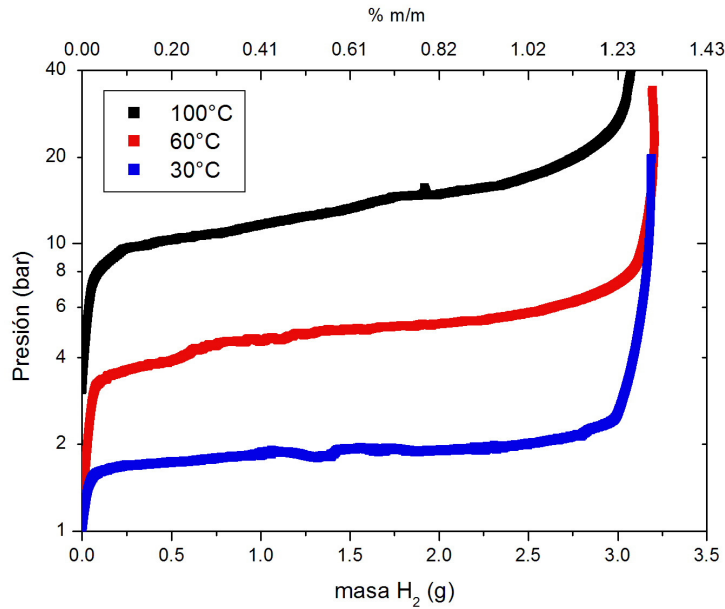


Figura 3-18: Isothermas dinámicas de desorción a distintas temperaturas, para la fuente con LaNi₅ sin agregado de cobre.

Observamos que las isothermas de absorción y desorción, a una misma temperatura, no coinciden en la rama de alta presión. Esta diferencia se debe al método utilizado: la obtención de una isoterma dinámica se puede realizar únicamente cuando la velocidad de reacción es mucho mayor a la velocidad con que se modifican las condiciones del sistema. En la fase final de la deshidruración no se cumple este requisito, y por ello hay tal diferencia entre la absorción y desorción.

A partir de los datos obtenidos, podemos obtener algunos parámetros relevantes, a saber: capacidad de almacenamiento y rango de presión de reacción. Los resultados están resumidos en la Tabla 3-3.

Caso	H ₂ almacenado (g)	Rango de presión (bar)
30°C, absorción	3.14	2.5 – 3.8
30°C, desorción	2.85	1.6 – 2.4
60°C, absorción	3.02	5.3 – 9.4
60°C, desorción	2.93	3.2 – 7.4
100°C, desorción	2.82	8.7 – 25.1

Tabla 3-3: Capacidad de almacenamiento de la fuente en distintas circunstancias, con el rango de presiones entre las que almacenan esa cantidad de hidrógeno.

3.6.6 Ensayos de absorción y desorción con cobre

Luego de estos análisis, volvimos a colocar la fuente dentro de la caja de guantes para agregar el cobre. La masa total de cobre agregada es 43.4 g, lo cual representa aproximadamente un 18% de cobre agregado (ver Figura 3-19). De ser una mezcla homogénea de LaNi₅ y cobre, es de esperar que la conductividad térmica sea cercana a los 30 W/mK [18].



Figura 3-19: Fotografía de la fuente, al cargarle el LaNi₅ y los alambres de cobre. La fuente está en el interior de una caja de guantes, bajo atmósfera de argón.

Realizamos ensayos de absorción a 30°C y desorción a 30°C y 100°C, para comparar con los resultados obtenidos en la sección anterior. Las isotermas

dinámicas correspondientes, comparadas con las obtenidas mediante los ensayos sin cobre, las presentamos en las siguientes figuras.

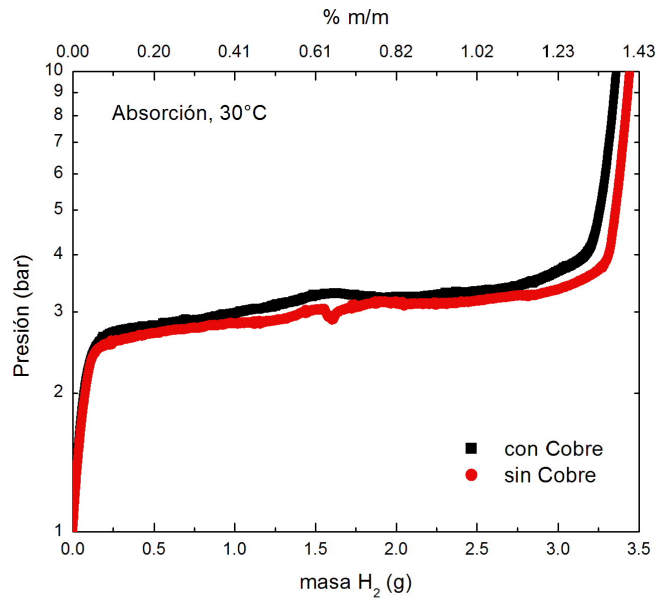


Figura 3-20: Comparación entre isothermas dinámicas de absorción a 30°C, con y sin cobre mezclado con el LaNi₅ de la fuente. Observamos una ligera disminución de la capacidad de almacenamiento, probablemente consecuencia del ciclado de la fuente, pero no mayores diferencias.

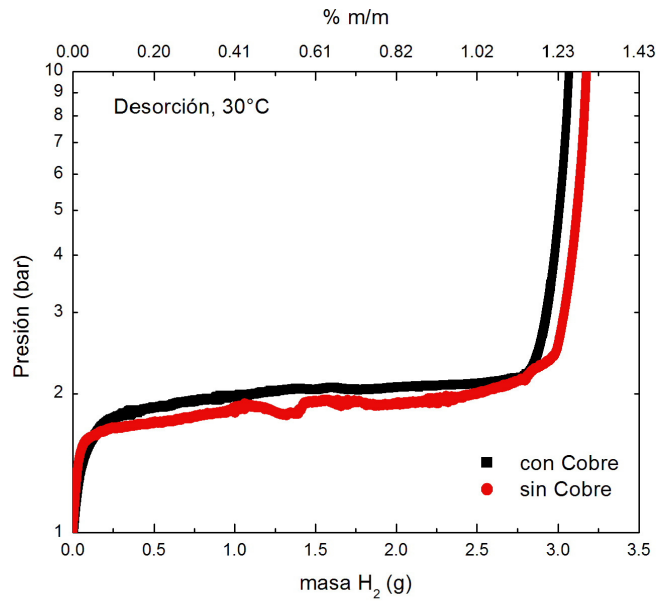


Figura 3-21: Comparación entre isothermas dinámicas de desorción a 30°C, con y sin cobre mezclado con el LaNi₅ de la fuente. Observamos una ligera disminución de la capacidad de almacenamiento, y una mayor estabilidad de la medición con el agregado de cobre.

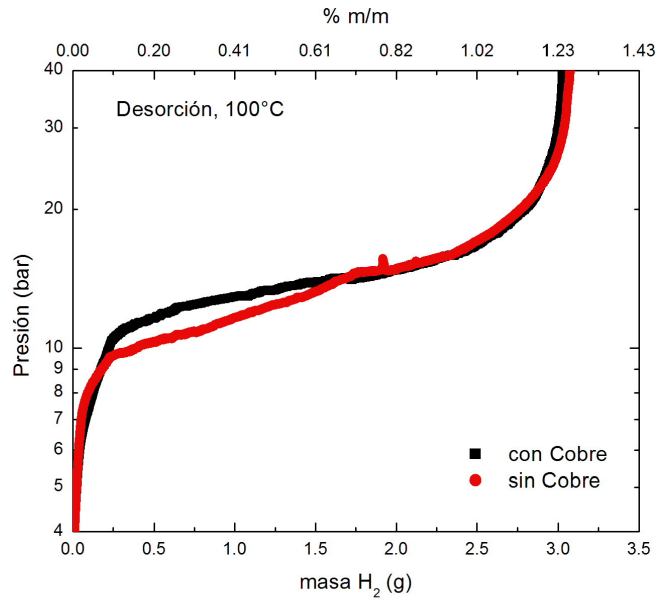


Figura 3-22: Comparación entre isothermas dinámicas de desorción a 100°C, con y sin cobre mezclado con el LaNi₅ de la fuente. Observamos que la pendiente de la meseta de absorción es mayor en el caso sin cobre, debido a las mayores diferencias de temperatura en el seno del material.

Observamos de las figuras que la capacidad de almacenamiento es ligeramente menor en los casos con cobre. Esto se debe, en el caso de las mediciones a 30°C, al ciclado de la fuente (entre las mediciones sin cobre y con cobre a 30°C realizamos cerca de 5 ciclos completos); y en el caso de la desorción a 100°C en la disminución de la variación de la presión durante la desorción. Presentamos en la Tabla 3-4 la capacidad de almacenamiento para los tres casos, con el rango de presiones correspondiente, y la proporción de pérdida de capacidad de almacenamiento respecto del caso sin cobre.

Caso	H ₂ almacenado (g)	Rango de presión (bar)	Pérdida de capacidad
30°C, absorción	2.99	2.6 – 3.9	4.8%
30°C, desorción	2.72	1.6 – 2.3	4.6%
100°C, desorción	2.70	9.2 – 21.5	4.2%

Tabla 3-4: Capacidad de almacenamiento de la fuente con agregado de cobre en distintas circunstancias, con el rango de presiones entre las que almacenan esa cantidad de hidrógeno, y la proporción de pérdida de capacidad respecto del mismo caso sin cobre.

Observamos, fundamentalmente en el caso de 100°C, que el rango de presiones es mucho más angosto (8.7 – 25.1 bar sin cobre, 9.2 – 21.5 bar con cobre). Esto se debe a la disminución de los gradientes térmicos dentro de la fuente, gracias a la mejora de la conductividad térmica.

3.7 Caracterización de la fuente

Caracterizamos la fuente midiendo la evolución de la presión ante incrementos de temperatura de entre 15 y 20°C. Medimos, para cada incremento de temperatura, al menos 40 minutos la evolución de la temperatura y de la presión. Observamos que la temperatura alcanzaba el valor deseado al cabo de 10 minutos; sin embargo, la presión no alcanzaba un estado estacionario luego de 40 minutos. Por tanto, para caracterizar la fuente realizamos el promedio de la presión medida luego de 20 y 30 minutos de iniciado el incremento de temperatura; la diferencia entre estos valores no supera el 1%. En la Figura 3-23 presentamos la relación de esa “presión promedio” con la temperatura. Allí observamos que la fuente alcanza 60 bar de presión de hidrógeno cuando la temperatura está entre los 150 y 155°C.

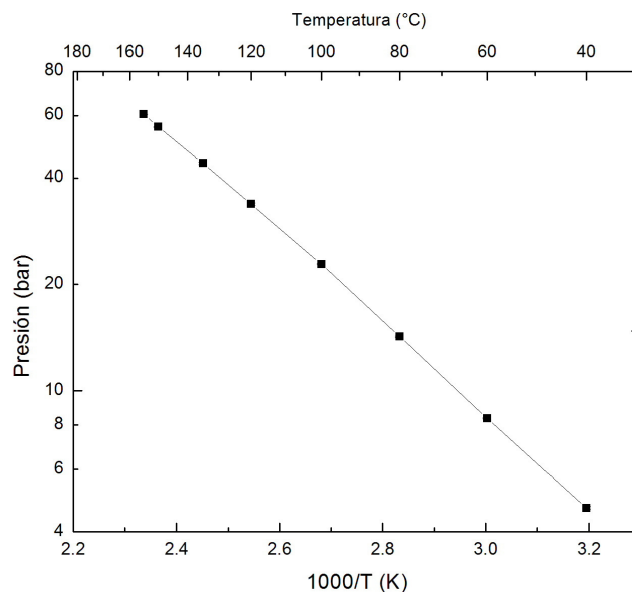


Figura 3-23: Caracterización de la fuente: presión que alcanza la fuente, estando totalmente cargada de hidrógeno, cuando se la somete a una dada temperatura. Para alcanzar esa presión se tarda entre 20 y 30 minutos desde el accionamiento del controlador de temperatura, con incrementos de no más de 20°C.

De la Figura 3-23 podemos obtener el calor de reacción. Este dato es importante, porque según vimos en la sección 3.3.4, es uno de los factores que más influyen en la tasa de producción de hidrógeno. El calor de reacción, calculado a partir de los datos presentados en esa figura, es:

$$\Delta H_f = (-24.8 \pm 0.03) \text{ kJ/mol.H}_2$$

Este valor es aproximadamente un 18% menor al publicado para este tipo de material, y ello probablemente se deba a las condiciones del ensayo (fundamentalmente, que la presión no estaba estable).

Para caracterizar la respuesta temporal de la fuente y la estabilidad del control de temperatura, medimos la evolución de la presión y de la temperatura para un incremento de temperatura de temperatura ambiente (25°C) a 140°C. Las mediciones las presentamos en la Figura 3-24.

En esta figura observamos que la temperatura se establece en aproximadamente 20 minutos en 140°C, y durante al menos una hora se mantiene estable. La presión evoluciona sin llegar a un estado estacionario, alcanzando aproximadamente 50 bar luego de los 90 minutos.

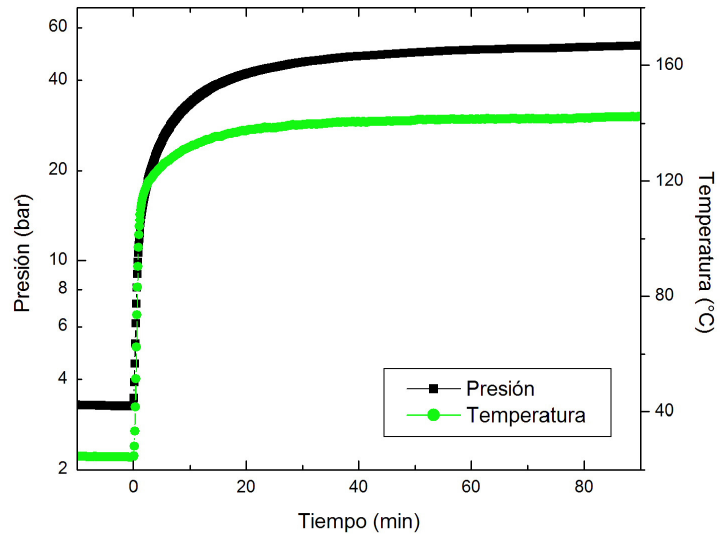


Figura 3-24: Evolución temporal de la temperatura y de la presión dentro de la fuente al indicarle al controlador de temperatura que la lleve a 140°C. El tiempo de establecimiento de la temperatura pedida es cercano a los 20 minutos, y se mantiene estable por más de una hora.

4 Discusión

A partir de los resultados de las mediciones y simulaciones presentados en el capítulo anterior, podemos hacer algunas observaciones respecto del funcionamiento y limitaciones de la fuente.

4.1 Respecto de la resistencia mecánica

La simulación de la distribución de tensiones mecánicas ante una presión interna de 60 bar en la fuente (sección 3.2.3) predice que la máxima tensión a la que se verá sujeta la fuente es de 121 MPa. Esta tensión deberá ser soportada a una temperatura de entre 150 y 155°C (sección 3.7), que es aproximadamente la temperatura a la que realizamos el ensayo de tracción (sección 3.4), cuyo resultado es una tensión de fluencia de 207 MPa. La tensión simulada es menor a la mitad de la tensión de fluencia obtenida, lo cual implica que hay un buen margen de presión a la que se puede someter a la estructura sin provocar daños.

Sin embargo, dado que las mayores tensiones se desarrollan cerca de la soldadura de la tapa inferior, probablemente las propiedades mecánicas del acero en esa zona sean menores. Por tanto, es aconsejable no superar la base de diseño de 60 bar de presión interna. Para calcular un límite superior más ajustado podemos considerar que la zona de mayores tensiones tiene la tensión de fluencia nominal del acero AISI 316L (170 MPa), asumiendo un factor de seguridad del 1.2, la presión interna nunca debiera superar los 68 bar.

4.2 Respecto de la capacidad de almacenar hidrógeno

En las secciones 3.6.5 y 3.6.6 presentamos isotermas de absorción y desorción de la fuente, y la capacidad de almacenamiento a distintas temperaturas y en distintas condiciones. De lo analizado, la capacidad de almacenamiento más baja se da a 100°C, y es 2.70 g.

Como mencionamos en la Introducción, el destino principal de la fuente es proveer de hidrógeno a un reactor que permite estudiar la interacción de muestras con hidrógeno mientras se realiza un experimento de difracción de rayos X en forma simultánea. El equipo para estudiar la interacción de la muestra con hidrógeno es el mismo equipo volumétrico descrito en la sección 2.5; y su controlador de flujo puede controlar un flujo de hidrógeno de hasta 1.6 mg/min. Asumiendo que se alimenta al reactor de manera continua con el máximo flujo capaz de ser medido por el controlador de flujo, la fuente puede alimentarla en forma continua durante más de 28 horas en las condiciones más desfavorables medidas.

El estudio de la degradación del LaNi_5 ante el ciclado que presentamos en la sección 3.5.2 predice que la capacidad de almacenamiento será del 92% de la capacidad inicial luego de 10 ciclos de absorción y desorción, del 88% luego de 50 ciclos, y del 80% luego de 180 ciclos. En tales circunstancias, el tiempo a máximo flujo disponible será de 25.7, 24.5 y 22.4 horas respectivamente.

Como forma de comprobar las prestaciones de la fuente, hemos realizado un ensayo con la cámara de rayos X, en el laboratorio de Difracción de Rayos X del Grupo Caracterización de Materiales del Centro Atómico Bariloche. La Figura 4-1 muestra una fotografía del montaje experimental utilizado. Allí puede observarse la fuente que construimos en el marco de este trabajo alimentando al equipo volumétrico utilizado en esa oportunidad. El comportamiento de la fuente fue el esperado y su respuesta satisfactoria.

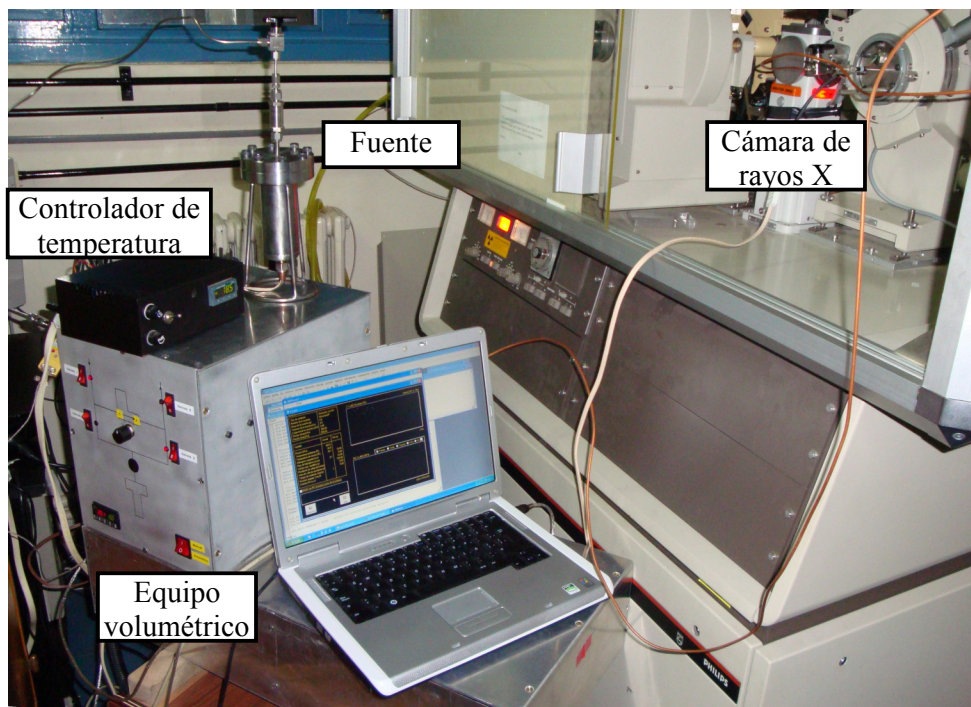


Figura 4-1: Dispositivo utilizado para hacer un experimento de rayos X mientras se estudia la reacción de una muestra con hidrógeno. La fuente construida en el marco de este trabajo alimenta al equipo volumétrico, que a su vez proporciona hidrógeno a la cámara de rayos X.

4.3 Respecto de los tiempos de respuesta

Podemos diferenciar dos conceptos diferentes: el tiempo de establecimiento de una temperatura y presión, y la capacidad de entregar hidrógeno a una temperatura constante.

El tiempo de establecimiento de una temperatura, según observamos en la sección 3.7, depende del incremento de temperatura al que se someta la fuente. Para incrementos del orden de los 20°C, el tiempo de establecimiento es de entre 5 y 10 minutos; para incrementos mayores (de 25°C a 140°C) el tiempo de establecimiento es del orden de los 20 minutos. Una vez alcanzada una temperatura, el control es bueno y no presenta variaciones ni oscilaciones, durante por lo menos una hora.

El tiempo de establecimiento de la presión es mayor aún que el de la temperatura, y de hecho no fue medido: para incrementos del orden de los 20°C de temperatura, luego de 40 minutos la presión no se establece en un

valor constante. Así pues, no conocemos el tiempo de establecimiento de la presión, pero eso no supone un problema pues se pueden implementar reguladores de presión máxima a la salida de la fuente de ser necesario. Los resultados de la sección 3.7 deben tomarse como un mínimo de presión al que se llega en ciertas condiciones, que de ser repetidas aseguran una mínima presión, que a efectos prácticos es lo deseado.

Con respecto a la capacidad de entregar un flujo de hidrógeno constante a una temperatura constante, eso fue analizado durante los ensayos de absorción y desorción, como describimos en la sección 2.5. En estos ensayos utilizamos el controlador de flujo al 70% de su capacidad de control máxima, y los cambios de presión registrados a lo largo de la medición se corresponden con las características del material y la geometría del sistema. Durante la utilización de la fuente como tal, los cambios de presión serán similares. Por ello, se asegura que la fuente está en condiciones de proveer hidrógeno en forma continua bajo cualquier requerimiento de este equipo volumétrico, siempre que se utilice el controlador de flujo.

4.4 Respecto de la continuación de este trabajo

Prevedemos dos líneas de trabajo fundamentales a partir de lo que desarrollamos: por una parte, mejoras de caracterización, estudio y control de la fuente; por otra parte, el diseño, construcción y caracterización de otra fuente de mayor presión (hasta 400 bar).

4.4.1 Mejoras de caracterización, estudio y control de la fuente

Para mejorar del conocimiento actual de la fuente, se pueden obtener nuevas isothermas de absorción/desorción. Las isothermas dinámicas obtenidas, como mencionamos anteriormente, tienen una diferencia en la capacidad de absorción que atribuimos al método de medición. Para corroborar esto, podrían realizarse isothermas de equilibrio, cuyas mediciones probablemente lleven una o dos semanas. También se pueden realizar isothermas a mayores temperaturas.

También se podría evaluar la evolución del perfil térmico, sensando la temperatura de la fuente en tres lugares distintos: en el centro, en contacto con el calefactor; en el interior de la fuente, y en el exterior de la fuente.

Por otra parte, para mejorar el control de la fuente, se puede hacer una retroalimentación del controlador de temperatura con una medición de presión. De esta manera, se evitarían sobrepresiones no deseadas, y se lograría establecer la presión en un tiempo más corto.

Otra mejora consistiría en adosar un controlador de presión con indicador analógico a la salida de la fuente. De esta manera, por un lado se aseguraría una presión estable a la salida, y por otro resultaría más sencillo conocer la presión interna en la fuente durante su operación.

4.4.2 Desarrollo de una fuente de alta presión

Para diseñar una fuente que entregue hidrógeno a 400 bar, hace falta un rediseño completo de ella, en relación con los materiales estructurales, la forma de calentamiento, y fundamentalmente el MFH a utilizar. También habrá que diseñar un sistema de carga (dado que probablemente la absorción sea a presiones moderadamente altas), dispositivos de seguridad, un control más fino de la presión y temperatura.

5 Conclusiones

Luego de realizar simulaciones térmicas y mecánicas de la fuente, analizando varios aspectos (como temperatura máxima alcanzada, tensión normal máxima, velocidad de generación de hidrógeno, diferencias de temperatura), y haciendo los ensayos necesarios para garantizar la integridad estructural de la fuente, la construimos y caracterizamos. Analizamos la degradación del material utilizado al ser usado, la absorción y desorción a distintas temperaturas, los cambios que se producen al cambiar la conductividad térmica efectiva del material. Finalmente, medimos parámetros operativos como ser a qué temperatura alcanza determinada presión, y cuánto tarda en alcanzarla.

La fuente puede ser utilizada en el rango de los 4 a 60 bar, para temperaturas entre 40 y 155°C, y puede soportar hasta 68 bar sin comprometer su integridad estructural. Puede almacenar al menos 2.7 g de hidrógeno, que permite un flujo de hidrógeno de 1.6 mg/min durante 28 horas continuas. El tiempo de establecimiento de la temperatura en la fuente se encuentra entre los 5 y los 20 minutos, dependiendo del incremento de temperatura pedido; la presión luego de una hora de establecida la temperatura continúa cambiando.

Una vez realizado todo esto, utilizamos la fuente en la aplicación para la que la diseñamos: como fuente de hidrógeno de un reactor que permite realizar un experimento de difracción de rayos X sobre una muestra y medir su interacción con el hidrógeno en forma simultánea. El comportamiento de la fuente fue satisfactorio, alcanzándose a proveer los requerimientos de hidrógeno del experimento.

6 Bibliografía

- [1] <https://www.pbmr.co.za/>
- [2] G. Sandrock; Journal of Alloys and Compounds 293-295 (1999) 877-888
- [3] Demircan, M. Demiralp, Y. Kaplan, M.D. Mat, T.N. Veziroglu; International Journal of Hydrogen Energy 30 (2005) 1437 – 1446
- [4] Jemni, S. Ben Nasrallah, J. Lamloumi; International Journal of Hydrogen Energy 24 (1999) 631-644
- [5] Jemni, S. Ben Nasrallah; International Journal of Hydrogen Energy 20 (1995) 881-891
- [6] M. Botzung, S. Chaudourne, O. Gillia, C. Perret, M. Latroche, A. Percheron-Guegan, P. Marty; International Journal of Hydrogen Energy 33 (2008) 98 – 104
- [7] Yu.F. Shmal'ko, A.I. Ivanovsky, M.V. Lototsky, L.V. Karnatsevich, Yu. Ya. Milenko; International Journal of Hydrogen Energy 24 (1999) 649-650
- [8] Yu.F. Shmal'ko, A.I. Ivanovsky, M.V. Lototsky, V.I. Kolosov, D.V. Volosnikov; International Journal of Hydrogen Energy 24 (1999) 645-648
- [9] B.A. Talagañis, F.J. Castro, A. Baruj, G. Meyer; Novel device for simultaneous volumetric and X-rays diffraction measurements on metal-hydrogen systems, aceptado para su publicación en Review Of Scientific Instruments.
- [10] D. Pieck; Rediseño de la facilidad de neutrografía del RA-6 y su aplicación a la tecnología del hidrógeno, Trabajo Integrador de Ingeniería Nuclear, Bariloche, Universidad Nacional de Cuyo, Instituto Balseiro, 2009.
- [11] Norma ASTM E 8M – 04, figura 7.
- [12] F.P. Incropera, D.P. DeWitt; Fundamentos de transferencia de calor y masa, Addison Wesley Longman, 1999.
- [13] G. Meyer, P. Arneodo Larochette, A. Baruj, F. J. Castro, P. Lacharmoise, E. Zacur, B. A. Talagañis; Review Of Scientific Instruments 78, 023903 (2007)
- [14] G. Meyer, D. Rodriguez, F. Castro, G. Fernández, Proceedings of the 11th World Hydrogen Energy Conference, Stuttgart, (1996) 1293-1298.

- [15] T. Kanezakia, C. Narazakib, Y. Minea, S. Matsuokaa, Y. Murakamia; International Journal Of Hydrogen Energy 33 (2008) 2604 – 2619
- [16] <http://www.azom.com/>
- [17] M. Nagel, Y. Komazaki, S. Suda; Journal of the Less-Common Metals 120 (1986) 35-43
- [18] S. Suda, Y. Komazaki, N. Kobayashi; Journal of the Less-Common Metals 89 (1983) 317-324
- [19] V.Z. Mordkovich, Yu.K. Baichtok, N.V. Dudakova, E.I. Mazus, V.E. Mordovin; Journal of Alloys and Compounds 231 (1995) 498-502
- [20] P.D. Goodell, Journal of the Less-Common Metals 99 (1984) 1

7 Agradecimientos

Quiero agradecer a mis directores, Beto y Graciela, por la ayuda que me dieron, la paciencia con que me trataron (y con que me explicaron cosas que ya debería saber, una y otra vez...), por atender las mediciones cuando yo no estaba o tenía clases, por mirar cada palabra de este trabajo; en fin, por su disposición y buena onda.

A Gabriel, por la tormenta de ideas al momento de diseñar la fuente, y por señalar cuando faltaba el sentido común. A Margarita, Pierre, Andrés, Fabiana, Manque, Silvia, Facundo, Julián, y el *Cabezón*; todos me ayudaron con infinitas dudas cotidianas pequeñas y no tan pequeñas, desde la interpretación de un gráfico de algún *paper* hasta recordar la fórmula del área de un círculo o discernir entre tornillos y bulones.

A todo el personal del taller, en particular a Carlos Talauer, Pedro Badvaz y Raúl Stuke, por su ayuda en la construcción de la fuente, por resolver problemas generados por torpezas (como ajustar demasiado la virola en el tubo de cobre), y por su buena disposición a responder preguntas de todo tipo (como con qué limpiar la fuente, como hacerle un trípode...).

A todos los docentes y no docentes que me acompañaron en mi carrera, tanto aquí en el Instituto Balseiro, como en la Facultad de Ingeniería de la UBA.

Quiero agradecer también a mi familia, que aún estando en Buenos Aires mantuvieron sus cuidados por mí. A Irene, que está disponible 24-7 al teléfono por cualquier cosa que me pase; a Dante, que cada vez que vuelvo me trata como si me hubiera ido el día anterior (¡y eso no es malo!); a Sofía, por entender que me haya ido a “estudiar los átomos” aún siendo ella tan pequeña; a mi abuela Olga, que siempre que voy a visitarla comienza a prepararme comida dos días antes (y que me lleva de “cacería de hongos”); a mi mamá

Celia, que siguió aconsejándome en materia sentimental desde allí; y a mi papá Daniel, que me aconsejó en lo referente a mi carrera casi como si fuera la suya propia, con gran acierto.

A Ricardo, por acompañarme con su eterno buen humor durante este último año. A Diego y Juampi, por haberme aceptado como su “concubino”. A Danilo, Pablito y Tito, que pueden darme en el momento menos pensado el consejo que buscara por meses. A todos mis compañeros de clase, que supieron hacer amenos todos los días en Bariloche (y en la pasantía de las centrales...). A la demás gente de Bariloche, por haber compartido mil cosas distintas (la palestra, unas primeras clases de guitarra, un iglú en medio del Centro Atómico, noches de dados o de planes tácticos-estratégicos, algún concierto o algún bar...).

A Fer y Julia, que cuando tienen un tiempo para respirar de sus propias obligaciones me llaman para ver cómo ando. A Rocío, que sabe hacer el comentario exacto para meter el dedo en la llaga y obligarme a pensar bien. A María, por hacer que el *Gran Charco* parezca sólo una laguna. Al *Viejo*, Fefe, Mirta, Leo, Joaquín, Gaby, Dieter, Marie, Tito, José, por seguir esperándome con los brazos abiertos después de meses o aún años de no hablarles. A todos mis amigos, de aquí y de allá, por aceptarme como soy de distraído, por animarme cuando me hizo falta.

A Karim, por haberme acompañado durante estos tres años, por haberme ayudado a crecer como persona, por sostenerme cuando lo necesité, por simplemente haber estado. Porque esencialmente soy ahora lo que soy gracias a ella.

Quiero también agradecer a las entidades que financiaron este proyecto: ANPCyT y CONICET. También a la Fundación YPF, que me otorgó la beca para estudiar en este Instituto.

Apéndice A

A.1 Esquema acotado de la fuente

Presentamos en la Figura A-1 un esquema acotado de la fuente, con indicaciones de las soldaduras utilizadas. Las dimensiones están en milímetros.

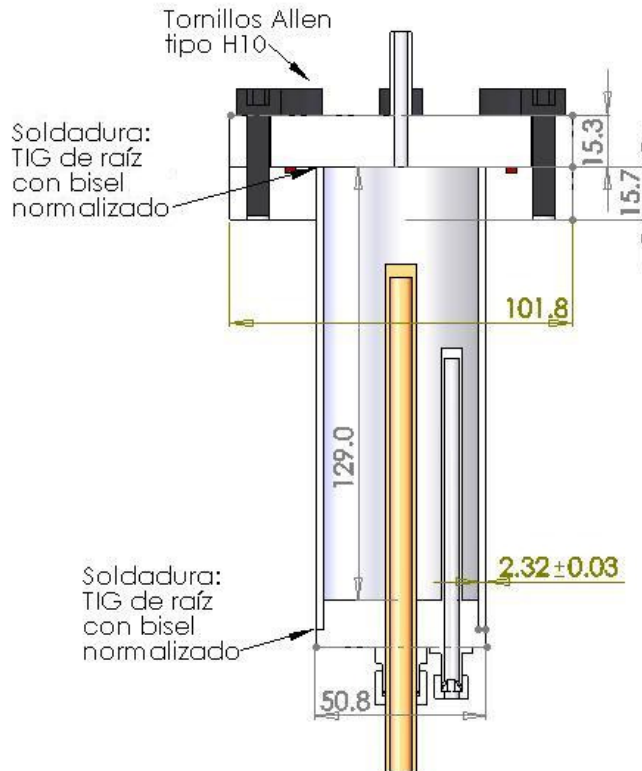


Figura A-1: Esquema acotado de la fuente.

A.2 Cálculo mecánico mediante elementos finitos

En el cuerpo de la tesis presentamos los resultados de tensión normal máxima obtenidos mediante una simulación con el método de elementos finitos de la fuente, para una presión interna de 60 bar (sección 3.2.3). Seleccionamos dichos resultados para presentar, pues son los que arrojan los mayores valores de tensión máxima.

Presentamos a continuación, en las Figuras A-2 y A-3, los resultados para la misma simulación, de la tensión “von Mises” y de la diferencia entre la mayor tensión principal y la menor tensión principal (es decir, la máxima diferencia de tensiones principales).

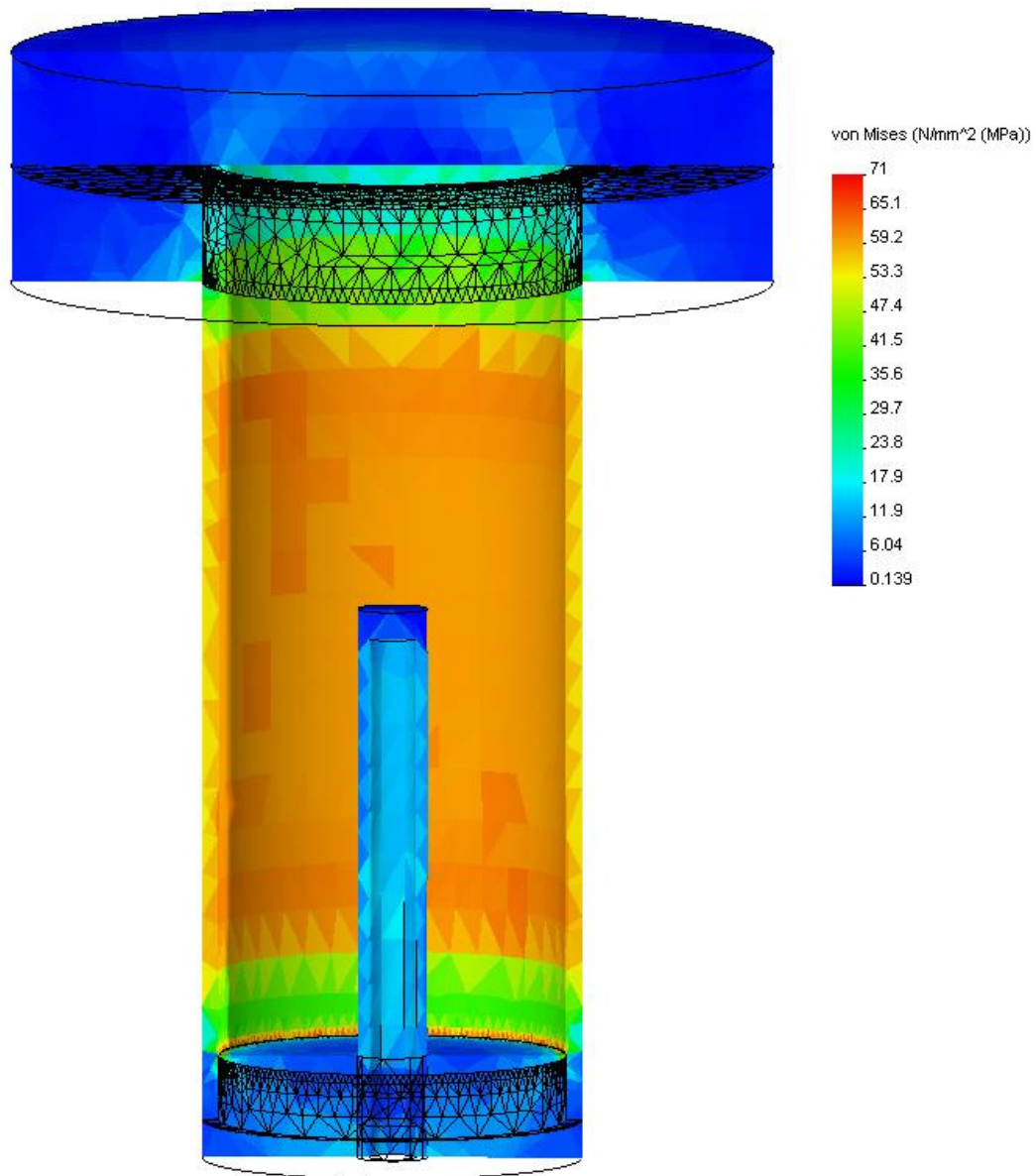


Figura A-2: Resultados de tensión de von Mises de la simulación mediante elementos finitos, para la fuente con presión interna de 60 bar.

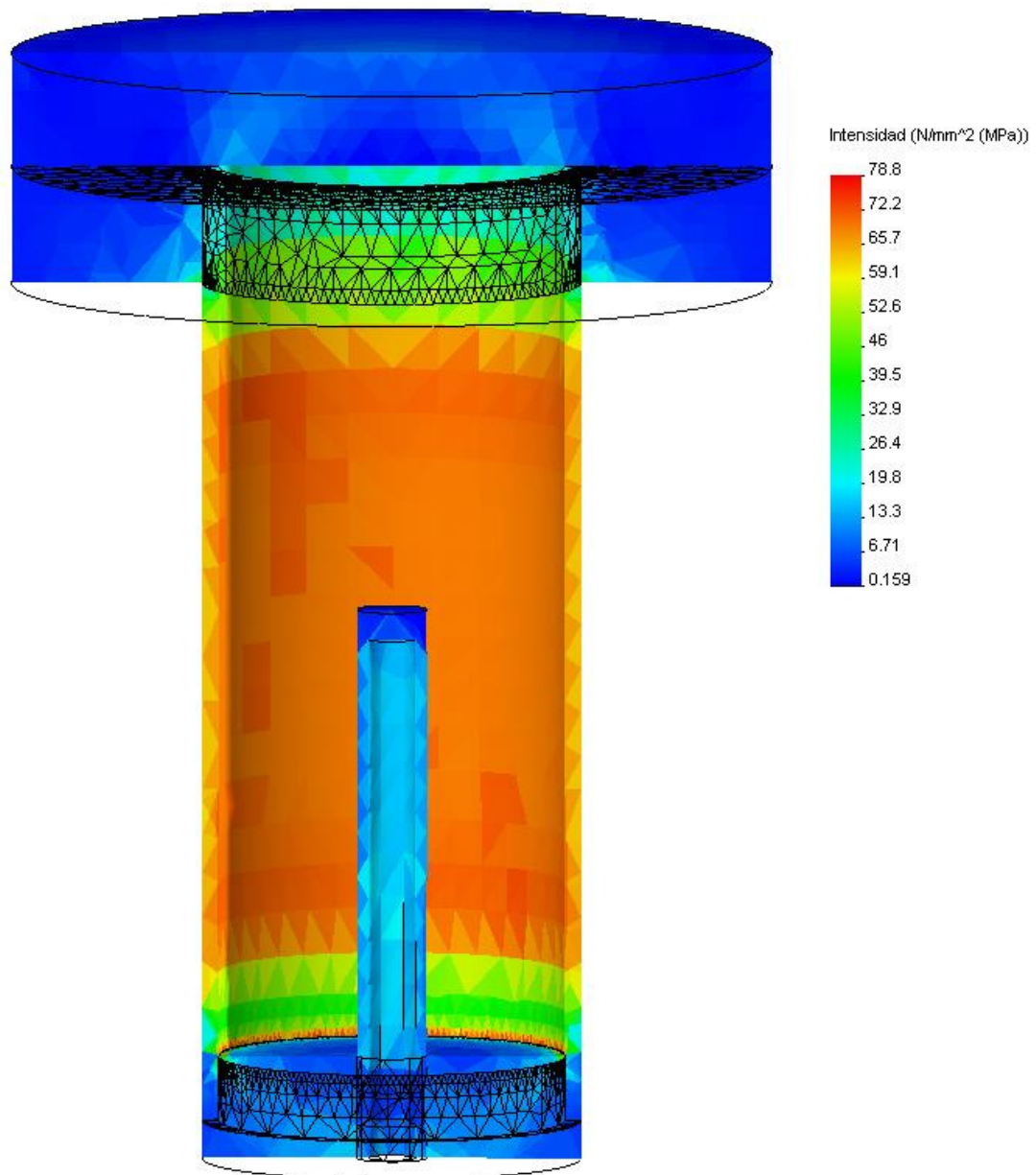


Figura A-3: Resultados de la diferencia entre la mayor y la menor tensión principal de la simulación mediante elementos finitos, para la fuente con presión interna de 60 bar.

Como se ve de ambas Figuras, la tensión máxima simulada en la soldadura inferior (la zona crítica) es menor a la obtenida en la simulación que

presentamos en la sección 3.2.3. El resto de las tensiones se encuentran en el orden de las presentadas allí.

A.3 Cálculo del recipiente según norma ASME VIII

La fuente tiene su punto más débil en la zona de la soldadura de la tapa inferior, dado que la tapa superior, la brida y los tornillos están sobredimensionados.

En tal circunstancia, la norma UG-27 de ASME VIII (edición 1983 SI) proporciona una manera de calcular el espesor mínimo de la pared cilíndrica, teniendo en cuenta el material utilizado y que tiene una soldadura circular.

Según la norma, el espesor de la pared del cilindro debe ser mayor al máximo valor resultante de las siguientes expresiones:

$$(1) \quad t_1 = \frac{PR}{SE - 0.6P}$$

$$(2) \quad t_2 = \frac{PR}{2SE + 0.4P}$$

Donde:

- t = mínimo valor de espesor del cilindro, en mm
- P = presión de diseño, MPa
- R = radio interno del cilindro, mm
- S = tensión máxima permitida, MPa
- E = eficiencia de la junta

Los valores de estas variables son:

P (MPa)	6
R (mm)	23.1
S (MPa)	108
E	0.6

El valor de S se obtiene a partir de la tabla UHA-23, para aceros 316L a 150°C. El valor de E se obtiene a partir de la tabla UW-12, para soldaduras circunferenciales de un solo lado (caso número 3). Ambas tablas están en esta norma.

En tales circunstancias, los espesores obtenidos son:

$$t_1 = 2.26mm$$

$$t_2 = 1.06mm$$

Con lo cual, el espesor del cilindro debe ser mayor a 2.26mm. Ahora bien, el cilindro utilizado para la fuente tiene (2.32 ± 0.03) mm, con lo cual cumple con las especificaciones de la norma ASME VIII.

Referencia: norma ASME, sección VIII, división 1, edición 1983 SI.