

**INFLUENCIA DE LOS COMPONENTES METALÚRGICOS C, Cr y P  
EN LA PERMEABILIDAD DEL HIDRÓGENO  
PARA ALEACIONES FÉRREAS**

Tesis presentada por

**Igor Peñalva Bengoa**

Para la obtención del Título de

**Doctor Ingeniero Industrial**

Director:

**Dr. Fernando Legarda Ibáñez**

Bilbao, diciembre de 2017



## Sinopsis

La alta dependencia del sistema energético actual con respecto a los combustibles fósiles es un problema al que la humanidad debe hacer frente. Más allá de las consideraciones medioambientales que se puedan asociar a la combustión de los propios combustibles fósiles, las reservas de los mismos son finitas y a largo plazo se verán agotadas. Para afrontar esta situación se plantea el uso de la energía nuclear de fusión como opción tecnológica alternativa a medio plazo. En términos generales se espera que la fusión nuclear pueda suponer una fuente de energía masiva inagotable, limpia y segura.

En este contexto el proyecto ITER pretende demostrar la viabilidad tecnológica de la fusión nuclear por confinamiento magnético mediante la construcción de un reactor de fusión que obtenga una potencia superior a la aportada para ponerlo en marcha. Uno de los elementos críticos de este tipo de reactores son las envolturas regeneradoras, a través de las que se debe extraer la energía generada por las reacciones de fusión y, a su vez, proporcionar todo el tritio necesario para mantener la reacción termonuclear durante la vida de la planta.

Los materiales que constituirán los diferentes componentes de las futuras plantas de fusión estarán sujetos a la interacción con los isótopos de hidrógeno. El conocimiento de esta interacción resulta fundamental, sobre todo en las mencionadas envolturas regeneradoras, ya que condiciona la viabilidad de regeneración de tritio. Se debe recoger el tritio generado y transportarlo adecuadamente sin que se produzcan pérdidas sustanciales por difusión y absorción en el seno de dichos materiales, de manera que la gestión del combustible tritio se realice de manera eficiente.

Todas las envolturas regeneradoras propuestas para ser ensayadas en ITER utilizarán un acero ferrítico-martensítico de baja activación neutrónica como material estructural. Resulta fundamental, por tanto, conocer los parámetros de transporte de los isótopos de hidrógeno en dichos aceros.

La presente tesis tiene por objeto analizar los flujos de permeación de hidrógeno en diferentes aleaciones ferríticas con composiciones metalúrgicas controladas para poder analizar el efecto de dicha composición metalúrgica en la permeabilidad del

hidrógeno. Para ello se ha empleado la técnica de permeación, una técnica clásica de caracterización del transporte de gas. Las 9 muestras ensayadas son aleaciones adquiridas por EFDA (European Fusion Development Agreement) que cumplen unos estrictos requisitos en cuanto a la composición y a la microestructura. Mediante el ensayo de dichas muestras en la instalación de permeación del Laboratorio de Materiales de Fusión perteneciente al Departamento de Ingeniería Nuclear y Mecánica de Fluidos se ha podido analizar la influencia del C, del Cr y del P en la permeabilidad del hidrógeno para regímenes difusivos. Adicionalmente, se han propuesto expresiones matemáticas para cuantificar la variación de la permeabilidad del hidrógeno en función del contenido de cada uno de los tres componentes mencionados.

## Agradecimientos

En primer lugar deseo agradecer a mi director de tesis Fernando Legarda por su apoyo, guía y seguimiento durante desarrollo del presente trabajo, especialmente cuando me consta que una gran parte de dicho seguimiento ha sido llevado a cabo durante su tiempo libre. También debo agradecerle el respaldo mostrado en todo momento al equipo de investigación involucrado en este trabajo, tanto en el plano personal como en el institucional.

Los resultados experimentales que se muestran en esta tesis son fruto de un magnífico trabajo llevado a cabo en el Laboratorio de Materiales de Fusión del Departamento de Ingeniería Nuclear y Mecánica de Fluidos. El funcionamiento diario de dicho laboratorio en general y las medidas que se muestran en este trabajo en particular, no se podrían haber llevado a cabo sin un equipo excepcional al que estoy sinceramente agradecido. Este trabajo no se podría haber presentado sin la colaboración de Gorka Alberro y Joseba Aranburu, por lo que esta tesis es tan suya como mía. También debo agradecer a Aitor Sarrionandia-Ibarra, Gabriel Zamir e Idoia Orduna por su colaboración en las tareas del laboratorio.

Los compañeros del departamento también deben ocupar un lugar especial en este apartado de agradecimientos. Todos en mayor o menor medida han mostrado su interés por el desarrollo de esta tesis y me han animado a seguir adelante en todo momento. Especialmente agradezco a mi compañera de despacho Natalia Alegría su apoyo personal. También debo mencionar de forma especial a Gustavo Esteban. Nadie mejor que él conoce las dificultades que entraña el funcionamiento del laboratorio. Agradezco especialmente su disponibilidad a compartir sus conocimientos conmigo ante cualquier duda que he querido consultarle.

Igualmente no puedo dejar de mencionar al personal del CIEMAT (Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas) con quien he tenido la fortuna de compartir experiencias y conocimientos. Desde mi primera reunión de seguimiento con los responsables de EFDA en Paris en 2009 me he sentido plenamente respaldado por ellos y gracias a dicho respaldo se han podido llevar a cabo las medidas experimentales mostradas en esta tesis. En este sentido, debo agradecer de forma específica a Rafael Vila y a Christophe Ortiz.

Finalmente, ya en el plano personal, deseo agradecer a toda mi familia por su interés en el desarrollo de esta tesis. De forma muy particular a mi mujer, Azu, por su incondicional apoyo a todos mis proyectos académicos, incluido el presente trabajo. También a mis tres hijos, Markel, Erika e Izei, quienes han nacido y crecido conjuntamente durante el desarrollo de esta tesis. Resulta evidente que entre los tres le han robado mucho tiempo a la tesis, pero como contrapartida han cargado de energía al autor y han resultado ser un elemento motivador excepcional.

Esta tesis ha sido desarrollada en el marco de varios proyectos de investigación en los que he tenido la inmensa fortuna de haber podido participar activamente y agradezco la financiación recibida por la Universidad del País Vasco (UPV/EHU-EHU08-34), el Ministerio de Ciencia e Innovación (MEC08/98) y EFDA (MAT-REMEV, MATerials-Radiation Effects Modelling and Experimental Validation, posteriormente MAT-IREMEV, MATerials-Integrated Radiation Effects Modelling and Experimental Validation ). Igualmente, deseo agradecer a la acción coordinada europea FEMaS-CA (Fusion Energy Materials Science – Coordination Action) y al programa español CONSOLIDER-INGENIO 2010, Programa de Tecnología de Fusión: TECNO-FUS (CSD2008/079), por su apoyo al intercambio de conocimientos entre los grupos de investigación dentro del campo de fusión.

## Declaración

La mayor parte del trabajo presentado en esta tesis ha sido publicado en las siguientes publicaciones científicas:

1. **I. Peñalva**, G. Alberro, F. Legarda, G.A. Esteban, B. Riccardi, Interaction of Copper Alloys with Hydrogen, Copper Alloys - Early Applications and Current Performance-Enhancing Processes (2012), ISBN: 978-953-51-0160-4
2. **I. Peñalva**, G. Alberro, J. Aranburu, F. Legarda, J. Sancho, R. Vila, C.J. Ortiz, Influence of the Cr Content on the Permeation of Hydrogen in Fe Alloys, Journal of Nuclear Materials, 442 (2013), S719-S722.
3. **I. Peñalva**, G. Alberro, F. Legarda, R. Vila, C.J. Ortiz, Influence of Cr Content on the Diffusive Transport Parameters and Trapping of Hydrogen in Fe Alloys, Fusion Engineering and Design, 89 (2014), 1628-1632.
4. **I. Peñalva**, G. Alberro, F. Legarda, C.J. Ortiz, R. Vila, Influence of the P Content on the Transport Parameters of Hydrogen in Fe, Fusion Engineering and Design 98-99 (2015) 2058-2062.
5. **I. Peñalva**, G. Alberro, F. Legarda, C.J. Ortiz, R. Vila, Influence of the C Content on the Permeation of Hydrogen in Fe Alloys with Low Contents of C, Nuclear Materials and Energy 9 (2016) 306-310.

Y en ponencias de Congresos tanto nacionales como internacionales:

1. **I. Peñalva**, G. Alberro, A. Sarrionandia-Ibarra, F. Legarda, Helium and Hydrogen Permeation Measurements in Pure Fe, 2<sup>nd</sup> Fusion Energy Materials Science (FEMaS) Workshop, 13-15/01/2010, Atenas, Grecia.

2. **I. Peñalva**, G. Alberro, J. Aranburu, F. Legarda, R. Vila, C.J. Ortiz,  
Hydrogen Permeability in Pure Fe Metal and FeC Alloy,  
13<sup>th</sup> International Workshop on Plasma-Facing Materials and Components for  
Fusion Applications and 1<sup>st</sup> International Conference on Fusion Energy  
Materials Science (13<sup>th</sup> PFMC-1<sup>st</sup> FEMaS),  
9-13/5/2011, Rosenheim, Alemania.
3. **I. Peñalva**, G. Alberro, J. Aranburu, F. Legarda, R. Vila, C.J. Ortiz,  
Estudio de la Permeabilidad de Hidrógeno en Muestras con Contenido  
Metalúrgico Controlado: Fe Puro y Aleación FeC,  
XXXVII Reunión Anual de la Sociedad Nuclear Española (SNE-37),  
28-30/9/2011, Burgos, España.
4. **I. Peñalva**, G. Alberro, J. Aranburu, F. Legarda, J. Sancho, R. Vila, C.J. Ortiz,  
Influence of the Cr Content on the Permeation of Hydrogen in Fe Alloys,  
15<sup>th</sup> International Conference on Fusion Reactor Materials (ICFRM-15),  
16-22/10/2011, Charleston, EE.UU..
5. **I. Peñalva**, G. Alberro, J. Aranburu, F. Legarda, R. Vila, C.J. Ortiz,  
Hydrogen Transport Parameters in Fe Alloys with Low Contents of C,  
27<sup>th</sup> Symposium on Fusion Technology (SOFT-27),  
24-28/09/2012, Lieja, Bélgica.
6. **I. Peñalva**, G. Alberro, F. Legarda, R. Vila, C.J. Ortiz,  
Medida de los Parámetros de Transporte de Hidrógeno en Aleaciones de Fe con  
Bajos Contenidos en C mediante la Técnica de Permeación,  
XXXVIII Reunión Anual de la Sociedad Nuclear Española (SNE-38),  
17-19/10/2012, Cáceres, España.
7. **I. Peñalva**, G. Alberro, F. Legarda, R. Vila, C.J. Ortiz,  
Influence of Cr Content on the Diffusive Transport Parameters and Trapping of  
Hydrogen in Fe Alloys,  
11<sup>th</sup> International Symposium on Fusion Nuclear Technology (ISFNT-11),  
16-20/9/2013, Barcelona, España.
8. **I. Peñalva**, G. Alberro, I. Orduna, F. Legarda, R. Vila, C.J. Ortiz,  
Influencia del contenido de Cr en los parámetros de transporte difusivos y de  
trapping de hidrógeno en aleaciones de Fe,  
XXXIX Reunión Anual de la Sociedad Nuclear Española (SNE-39),  
25-27/09/2013, Reus, España.

9. **I. Peñalva**, G. Alberro, F. Legarda, C.J. Ortiz, R. Vila,  
Influence of the P Content on the Transport Parameters of Hydrogen in Fe Alloys,  
28<sup>th</sup> Symposium on Fusion Technology (SOFT-28),  
27/09-3/10/2014, San Sebastián, España.
10. **I. Peñalva**, G. Alberro, F. Legarda, C.J. Ortiz, R. Vila,  
Influence of the C Content on the Permeation of Hydrogen in Fe Alloys with Low Contents of C,  
17<sup>th</sup> International Conference on Fusion Reactor Materials (ICFRM-17),  
11-16/10/2015, Aachen, Alemania



# Nomenclatura

**bcc:** body-centered cubic (cúbica centrada en el cuerpo)

**CANDU:** CANada Deuterium Uranium (Canadá deuterio uranio)

**CEA:** Commissariat à l'Énergie Atomique et aux Énergies Alternatives (comisariado de la energía atómica y de las energías alternativas)

**CIEMAT:** Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas

**CME:** Consejo Mundial de la Energía

**CODAC:** Control, Data Access and Communication (control, acceso a datos y comunicación)

**D:** deuterio

**DCLL:** Dual Coolant Lithium Lead (litio plomo de doble refrigerante)

**DEMO:** Demonstration Fusion Reactor (reactor de fusión de demostración)

**EFDA:** European Fusion Development Agreement (acuerdo europeo para el desarrollo de la fusión)

**ELM:** Edge Localized Modes (modos localizados en el borde)

**EURATOM:** Comunidad Europea de la Energía Atómica

**F.** Furnace (Horno)

**F4E:** Fusion For Energy (fusión para la energía)

**GDMS:** Glow Discharge Mass Spectrometry (espectrometría de masas por descarga incandescente)

**HCCB:** Helium Cooled Ceramic Breeder (regenerador cerámico refrigerado por helio)

**HCLL:** Helium Cooled Lithium Lead (litio plomo refrigerado por helio)

**HCPB:** Helium Cooled Pebble Bed (lecho de bolas refrigerado por helio)

**HPT:** High Pressure Transducer (transductor de alta presión)

**HV:** Hardness Vickers (dureza Vickers)

**IFERC:** International Fusion Energy Research Centre (centro de investigación internacional de energía de fusión)

**IFMIF/EVEDA:** International Fusion Materials Irradiation Facility / Engineering Validation and Engineering Design Activities (instalación internacional de irradiación de materiales de fusión / actividades de validación de ingeniería y diseño de ingeniería)

**ITER:** originalmente, International Thermonuclear Experimental Reactor (reactor experimental termonuclear internacional)

**JET:** Joint European Torus (toro común europeo)

**LLCB:** Lithium Lead Ceramic Breeder (regenerador cerámico con litio plomo)

**MAT-IREMEV:** MATerials-Integrated Radiation Effects Modelling and Experimental Validation (materiales-modelizado integral de los efectos de la radiación y validación experimental)

**MAT-REMEV:** MATerials-Radiation Effects Modelling and Experimental Validation (materiales-modelizado de los efectos de la radiación y validación experimental)

**NIMBY:** Not In My Backyard (no en mi patio trasero)

**ONU:** Organización de las Naciones Unidas

**P1, P2:** manómetros capacitivos

**PC:** Pressure Controller (controlador de presión)

**PG:** Penning Gauge (sonda Penning)

**PIB:** Producto Interior Bruto

**PID:** Proporcional-Integral-Derivativo

**QMS:** Quadrupole Mass Spectrometer (espectrómetro de masas cuadrupolar)

**R:** constante de los gases ideales

**RAFM:** Reduced Activation Ferritic/Martensitic (ferrítico/martensítico de activación reducida)

**RASM:** Reduced Activation Structural Materials (materiales estructurales de activación reducida)

**S:** Specimen (muestra)

**SPAN:** Sí, Pero Aquí No

**STP:** Satellite Tokamak Programme (programa satélite tokamak)

**T:** tritio

**T1, T2:** termopares

**TBM:** Test Blanket Module (módulo de prueba de envoltura)

**TBS:** Test Blanket System (sistema de prueba de envoltura)

**TEM:** Transmission electron microscopy (microscopio electrónico de transmisión)

**TFTR:** Tokamak Fusion Test Reactor (reactor tokamak de prueba de fusión)

**TOKAMAK:** TORoidalnaya KAMERA + MAGnitnaya KATushka (cámara toroidal con bobina magnética)

**UHV:** Ultra-High Vacuum (ultra-alto vacío)

**UPV/EHU:** Universidad del País Vasco / Euskal Herriko Unibertsitatea

**WCCB:** Water Cooled Ceramic Breeder (regenerador cerámico refrigerado por agua)

**WEC:** World Energy Council (Consejo Mundial de la Energía)

**A:** número másico, cantidad total de nucleones

**A<sub>S</sub>:** superficie de la muestra

**B:** energía de ligadura entre los nucleones

**c:** concentración de gas

**c:** velocidad de la luz

**c<sub>0</sub>:** concentración de gas en el lado de baja presión

**c<sub>eq</sub>:** concentración de equilibrio en estado de saturación

**c<sub>h</sub>:** concentración de gas en el lado de alta presión

**D:** difusividad de red

**d:** espesor de la muestra

**D<sub>0</sub>:** factor pre-exponencial de la difusividad

**D<sub>ef</sub>:** difusividad efectiva

**d<sub>M</sub>:** diámetro de la muestra

**d<sub>P</sub>:** diámetro efectivo de permeación

**E<sub>Φ,Fe</sub>:** energía de activación de permeación para la aleación de referencia Fe

**E<sub>Φ,FeC</sub>:** energía de activación de permeación para la aleación genérica FeC

- $E_{\phi,FeCr}$ : energía de activación de permeación para la aleación genérica FeCr
- $E_{\phi,FeP}$ : energía de activación de permeación para la aleación genérica FeP
- $E_{\phi}$ : energía de (activación de) permeación
- $E_B$ : energía de desorción
- $E_C$ : energía de adherencia
- $E_{ch}$ : energía de quimisorción
- $E_d$ : energía de (activación de) difusión
- $E_{di}$ : energía de disociación
- $E_{ph}$ : energía de fisisorción
- $E_S$ : energía de (activación de) disolución
- $E_t$ : energía de ligadura de trapping
- $E_{td}$ : diferencia de energía entre los procesos de difusión y de trapping
- $I$ : inventario total de gas que permea a través de la muestra hacia la zona de baja presión
- $J_{\infty}$ : flujo en estado estacionario
- $J$ : flujo difusivo
- $j$ : proceso elemental en régimen superficial
- $K_{S,ef}$ : constante efectiva de Sieverts
- $K_S$ : constante de Sieverts de red
- $K_{S0}$ : factor pre-exponencial de la constante de Sieverts
- $M$ : energía total de un núcleo atómico
- $m$ : masa de cada una de las muestras ensayadas
- $m_N$ : masa del neutrón
- $m_P$ : masa del protón
- $n$ : número de moles de gas que han permeado
- $N$ : número de neutrones
- $n_A$ : número de moles en el volumen correspondiente a la región de baja presión tras la expansión al volumen de control calibrado.

- $n_B$ : número de moles en el volumen de control calibrado tras la expansión al mismo
- $N_H$ : número de huecos de adsorción superficiales ocupados por átomos de hidrógeno
- $N_I$ : concentración de centros de disolución intersticial de red
- $N_S$ : número total de huecos de adsorción superficiales
- $N_t$ : concentración de centros de trapping
- $p(t)$ : evolución de la presión a lo largo del tiempo en la zona de baja presión
- $p$ : presión
- $p_1$ : presión antes de la expansión al volumen de control calibrado
- $p_2$ : presión después de la expansión al volumen de control calibrado
- $p_h$ : presión de carga en la zona de alta presión
- $p_l$ : presión en la zona de baja presión
- $Q$ : factor de ganancia de energía de fusión
- $R_j$ : tasa de reacción de los procesos elementales en régimen superficial
- $T$ : temperatura
- $t$ : tiempo
- $T_A$ : temperatura a la que se encuentra la región de baja presión
- $T_B$ : temperatura a la que se encuentra el volumen de control calibrado y aislado
- $T_{ef}$ : temperatura normalizada a la que se encuentra el volumen efectivo
- $V_A$ : volumen correspondiente a la zona de baja presión
- $V_B$ : volumen calibrado
- $V_B$ : volumen de control calibrado y aislado
- $V_{ef}$ : volumen efectivo en el que el gas permeado queda retenido
- $x$ : dirección perpendicular a la superficie de la muestra
- $x_C$ : contenido en peso de C expresado en %
- $x_{Cr}$ : contenido en peso de Cr expresado en %
- $x_P$ : contenido en peso de P expresado en %
- $Z$ : número atómico, cantidad de protones

$\Phi$ : permeabilidad

$\Phi_{0,Fe}$ : factor pre-exponencial de la permeabilidad de la aleación de referencia Fe

$\Phi_{0,FeC}$ : factor pre-exponencial de la permeabilidad de la aleación genérica FeC

$\Phi_{0,FeCr}$ : factor pre-exponencial de la permeabilidad de la aleación genérica FeCr

$\Phi_{0,FeP}$ : factor pre-exponencial de la permeabilidad de la aleación genérica FeP

$\Phi_0$ : factor pre-exponencial de la permeabilidad

$\sigma k_1$ : constante de adsorción

$\sigma k_2$ : constante de recombinación

$\tau_L$ : time-lag, tiempo de retardo

$\theta$ : factor de cobertura superficial

$\xi_j$ : constante cinética fenomenológica de cada proceso de reacción superficial

## Lista de Figuras

Figura 1.1.	Reparto de energías primarias mundiales incluyendo proyecciones futuras en el período 1850-2050 [3]. .....	2
Figura 1.2.	Consumo mundial de energías primarias en toneladas equivalentes de petróleo en el período 1990-2015 [4]. .....	3
Figura 1.3.	Población mundial en miles de millones de personas desde 1950 incluyendo estimaciones hasta 2100 [5]. .....	4
Figura 1.4.	Visión de conjunto agrupado por regiones de los resultados del ranking del trilema energético de 2016 [13]. .....	11
Figura 1.5.	Ranking de los 10 países que han obtenido mayor puntuación en el trilema energético de 2016 y detalle de los países que han obtenido mayor puntuación en cada uno de los apartados del trilema [13]. ....	11
Figura 1.6.	Energía de enlace por nucleón en función del número másico [25]....	17
Figura 1.7.	Fotografía aérea donde se observa el avance de las obras del reactor ITER, enero de 2017 [27]. .....	23
Figura 1.8.	Esquema general del reactor ITER en vista en sección [27]. .....	26
Figura 1.9.	Esquema de las 18 bobinas toroidales con forma de “D” para confinar el plasma; cada una mide 17 m de altura, 9 m de ancho y pesa alrededor de 310 t [27]. .....	27
Figura 1.10.	Esquema de las 6 bobinas poloidales con forma de anillo que deben confinar el plasma y contribuir a la estabilidad del mismo alejándolo de las paredes; la mayor tiene un diámetro de 24 m y la más pesada pesa 400 t [27]. .....	28
Figura 1.11.	Esquema del solenoide central que constituye la “espina dorsal” del sistema magnético ITER, permitiendo inducir una corriente potente durante largos pulsos en el plasma; mide 13 m de alto 4 m de ancho y pesa 1000 t [27]. .....	28
Figura 1.12.	Hilos superconductores y no superconductores rodean al canal central dispuesto para el helio [27]. .....	29
Figura 1.13.	Cámara de vacío de acero que albergará las reacciones de fusión en su interior y que actúa como primera barrera de confinamiento de seguridad equipada con 44 puertos que permiten las operaciones de control remoto, diagnóstico, calentamiento y sistemas de vacío [27].	31
Figura 1.14.	Modelo a escala 1/6 de un módulo de la primera pared de la envoltura de ITER [32]. .....	32
Figura 1.15.	Imagen parcial del divertor situado en la parte inferior de la cámara de vacío de ITER [27]. .....	33
Figura 1.16.	Imagen del criostato de ITER [27]. .....	34
Figura 1.17.	Esquema del lazo cerrado de combustible de ITER [27]. .....	36
Figura 1.18.	Disposición del sistema de refrigeración de agua de ITER [27]. .....	37

Figura 1.19.	Todos los componentes activados por exposición neutrónica se procesarán, repararán o restaurarán y se analizarán en el complejo de celda caliente, una estructura de 200 000 m <sup>3</sup> y cinco niveles [27]. ....	39
Figura 1.20.	ITER calentará el plasma a través de tres sistemas de calentamiento externo: inyección de haces neutros y dos fuentes de ondas electromagnéticas de alta frecuencia [27]. .....	40
Figura 1.21.	Vista esquemática de uno de los sistemas de inyección de haces neutros que calentará el plasma con la cámara de plasma situada a la izquierda [27]. .....	41
Figura 1.22.	Cada una de las dos antenas de 45 t para el calentamiento a la frecuencia ciclotrónica de los iones proporcionarán 10 MW de potencia de calentamiento en ITER [27]. .....	41
Figura 1.23.	Imagen de un girotrón en desarrollo para su funcionamiento en ITER [27]. .....	42
Figura 1.24.	Vista en despiece del HCLL-TBM [36]. .....	45
Figura 1.25.	Vista interna del HCPB-TBM [36]. .....	46
Figura 1.26.	Vista esquemática del WCCB-TBM [36]. .....	47
Figura 1.27.	Detalle del movimiento del Pb-16Li por el interior del DCLL-TBM [36]. .....	48
Figura 1.28.	Vista esquemática en despiece del HCCB-TBM [36]. .....	49
Figura 1.29.	Vista en despiece del LLCB-TBM [36]. .....	50
Figura 2.1.	Horno de fusión por inducción en crisol frío [39]. .....	60
Figura 2.2.	Forjado de una barra de hierro [39]. .....	65
Figura 2.3.	Dureza Vickers de las aleaciones tras la deformación en caliente y en frío, seguidas de tratamientos térmicos a diferentes temperaturas [39]. .....	70
Figura 2.4.	Micrografías ópticas de las aleaciones Fe, FeC, FeP y FeCP [39]. ....	72
Figura 2.5.	Micrografías ópticas de las aleaciones FeCr [39]. .....	73
Figura 2.6.	Imágenes TEM de Fe (700 °C). Las densidades de dislocaciones son distintas en las dos zonas [39]. .....	74
Figura 2.7.	Imágenes TEM de FeC (700 °C): (a) zona representativa de concentraciones medias de dislocaciones, (b) zona de mayor número de dislocaciones [39]. .....	75
Figura 2.8.	Imágenes TEM de FeP (700 °C) [39]. .....	76
Figura 2.9.	Imágenes TEM de FeP (700 °C) tras purificación [39]. .....	76
Figura 2.10.	Imágenes TEM de FeCP (700 °C) [39]. .....	77
Figura 2.11.	Imágenes TEM de Fe5Cr (750 °C) [39]. .....	78

Figura 2.12.	Imágenes TEM de (a) Fe10Cr (800 °C) donde se observa un borde de grano y (b) Fe14Cr (850 °C) donde se observa un punto triple [39]. . 78
Figura 2.13.	Dispositivo de enfriamiento vertical [39]. ..... 83
Figura 3.1.	Vista esquemática de la instalación de permeación: PG - sonda Penning; F - horno; PC - controlador de presión; HPT - transductor de alta presión; QMS - espectrómetro de masas cuadrupolar; S - muestra; T1, T2 – termopares níquel/cromo-níquel; P1, P2 - manómetros capacitivos; UHV - unidades de ultra-alto vacío; V <sub>B</sub> - volumen calibrado. .... 88
Figura 3.2.	Curva de permeación típica (FePC, p <sub>h</sub> = 1,5 bar, T = 475 °C): régimen de permeación transitorio y régimen de permeación estacionario. Definición de time-lag. .... 90
Figura 3.3.	Procesos básicos de transporte de hidrógeno [18]. ..... 91
Figura 3.4.	Distribución de energía potencial en un metal (elaboración propia a partir de [18], [46] y [47]). ..... 92
Figura 3.5.	Reacción de una molécula de H <sub>2</sub> en las proximidades de un metal: a) la molécula de H <sub>2</sub> se aproxima a la superficie del metal; b) interacción de la molécula de H <sub>2</sub> mediante fuerzas de Van der Waals (estado de fisiorción); c) hidrógeno en estado de quemisorción tras disociarse; d) ocupación de posiciones subsuperficiales y difusión hacia el seno del material [48]. .... 93
Figura 3.6.	Curvas de potenciales energéticos de hidrógeno en forma molecular (H <sub>2</sub> ) y atómica (H) cuando se aproximan a un metal (M) [45]. ..... 94
Figura 3.7.	Vacantes intersticiales octaédricas o tetraédricas para metales tipo bcc (body-centered cubic, cúbica centrada en el cuerpo) [49]. ..... 95
Figura 3.8.	Procesos elementales en la superficie del material [18]. ..... 101
Figura 3.9.	Esquema del proceso de permeación a través de una lamina 1-D. p <sub>h</sub> - presión de carga; p <sub>l</sub> - baja presión; d - espesor de la lámina; J(x,t) - flujo difusivo; c(x,t) - concentración de gas ..... 105
Figura 4.1.	Relaciones entre flujo y presión de carga (J - p <sub>h</sub> ) para la aleación Fe(A): 550 °C, J ∝ p <sub>h</sub> <sup>0,54</sup> ; 500 °C, J ∝ p <sub>h</sub> <sup>0,54</sup> ; 450 °C, J ∝ p <sub>h</sub> <sup>0,55</sup> ; 400 °C, J ∝ p <sub>h</sub> <sup>0,53</sup> ; 325 °C, J ∝ p <sub>h</sub> <sup>0,58</sup> ; 250 °C, J ∝ p <sub>h</sub> <sup>0,53</sup> ; 200 °C, J ∝ p <sub>h</sub> <sup>0,57</sup> ; 150 °C. .... 115
Figura 4.2.	Dependencia tipo Arrhenius de la permeabilidad para la muestra Fe(A): ajuste no lineal y ajuste lineal con los 40 ensayos considerados. .... 116
Figura 4.3.	Dependencia tipo Arrhenius de la permeabilidad para la muestra Fe(A): ajuste no lineal y ajuste lineal considerando únicamente las presiones de carga más elevadas para cada temperatura ensayada. . 116

- Figura 4.4. Relaciones entre flujo y presión de carga ( $J - p_h$ ) para la aleación Fe(B): 550 °C,  $J \propto p_h^{0,51}$ ; 500 °C,  $J \propto p_h^{0,52}$ ; 450 °C,  $J \propto p_h^{0,55}$ ; 400 °C,  $J \propto p_h^{0,52}$ ; 325 °C,  $J \propto p_h^{0,54}$ ; 250 °C,  $J \propto p_h^{0,60}$ ; 200 °C,  $J \propto p_h^{0,52}$ ; 150 °C,  $J \propto p_h^{0,25}$  (#)..... 119
- Figura 4.5. Dependencia tipo Arrhenius de la permeabilidad para la muestra Fe(B): ajuste no lineal y ajuste lineal con los 33 ensayos considerados. .... 119
- Figura 4.6. Dependencia tipo Arrhenius de la permeabilidad para la muestra Fe(B): ajuste no lineal y ajuste lineal considerando únicamente las presiones de carga más elevadas para cada temperatura ensayada. . 120
- Figura 4.7. Dependencia tipo Arrhenius de la permeabilidad mediante ajuste lineal considerando únicamente las presiones de carga más elevadas para cada temperatura ensayada con la muestra Fe(A), con la muestra Fe(B) y con ambas muestras de forma conjunta. .... 122
- Figura 4.8. Relaciones entre flujo y presión de carga ( $J - p_h$ ) para la aleación FeC: 550 °C,  $J \propto p_h^{0,66}$ ; 500 °C,  $J \propto p_h^{0,59}$ ; 450 °C,  $J \propto p_h^{0,63}$ ; 400 °C,  $J \propto p_h^{0,60}$ ; 350 °C,  $J \propto p_h^{0,58}$ ; 275 °C,  $J \propto p_h^{0,61}$ ; 200 °C,  $J \propto p_h^{0,62}$ ; 150 °C,  $J \propto p_h^{0,83}$ . .... 125
- Figura 4.9. Dependencia tipo Arrhenius de la permeabilidad para la muestra FeC: ajuste lineal con los 39 ensayos considerados. .... 125
- Figura 4.10. Dependencia tipo Arrhenius de la permeabilidad para la muestra FeC: ajuste lineal considerando únicamente las presiones de carga más elevadas para cada temperatura ensayada. .... 126
- Figura 4.11. Relaciones entre flujo y presión de carga ( $J - p_h$ ) para la aleación FeP: 550 °C,  $J \propto p_h^{0,58}$ ; 510 °C,  $J \propto p_h^{0,55}$ ; 475 °C,  $J \propto p_h^{0,55}$ ; 400 °C,  $J \propto p_h^{0,56}$ ; 350 °C,  $J \propto p_h^{0,55}$ ; 300 °C,  $J \propto p_h^{0,54}$ ; 250 °C,  $J \propto p_h^{0,55}$ ; 200 °C,  $J \propto p_h^{0,71}$  (?); 150 °C,  $J \propto p_h^{0,52}$  ..... 129
- Figura 4.12. Dependencia tipo Arrhenius de la permeabilidad para la muestra FeP: ajuste no lineal y ajuste lineal con los 38 ensayos considerados. .... 129
- Figura 4.13. Dependencia tipo Arrhenius de la permeabilidad para la muestra FeP: ajuste no lineal y ajuste lineal considerando únicamente las presiones de carga más elevadas para cada temperatura ensayada..... 130
- Figura 4.14. Relaciones entre flujo y presión de carga ( $J - p_h$ ) para la aleación FeCP: 550 °C,  $J \propto p_h^{0,58}$ ; 510 °C,  $J \propto p_h^{0,56}$ ; 475 °C,  $J \propto p_h^{0,56}$ ; 400 °C,  $J \propto p_h^{0,59}$ ; 350 °C,  $J \propto p_h^{0,56}$ ; 300 °C,  $J \propto p_h^{0,55}$ ; 250 °C,  $J \propto p_h^{0,54}$ ; 200 °C  $J \propto p_h^{0,71}$ ; 150 °C,  $J \propto p_h^{0,78}$  ..... 133
- Figura 4.15. Dependencia tipo Arrhenius de la permeabilidad para la muestra FeCP: ajuste no lineal y ajuste lineal con los 34 ensayos considerados. .... 133
- Figura 4.16. Dependencia tipo Arrhenius de la permeabilidad para la muestra FeCP: ajuste no lineal y ajuste lineal considerando únicamente las presiones de carga más elevadas para cada temperatura ensayada. . 134

- Figura 4.17. Relaciones entre flujo y presión de carga ( $J - p_h$ ) para la aleación Fe5Cr: 550 °C,  $J \propto p_h^{0,54}$ ; 510 °C,  $J \propto p_h^{0,55}$ ; 475 °C,  $J \propto p_h^{0,54}$ ; 400 °C,  $J \propto p_h^{0,57}$ ; 350 °C,  $J \propto p_h^{0,59}$ ; 300 °C,  $J \propto p_h^{0,56}$ ; 250 °C,  $J \propto p_h^{0,52}$ ; 200 °C  $J \propto p_h^{0,52}$ ; 150 °C,  $J \propto p_h^{0,36}$  (#). ..... 137
- Figura 4.18. Dependencia tipo Arrhenius de la permeabilidad para la muestra Fe5Cr: ajuste no lineal y ajuste lineal con los 40 ensayos considerados. .... 137
- Figura 4.19. Dependencia tipo Arrhenius de la permeabilidad para la muestra Fe5Cr: ajuste no lineal y ajuste lineal considerando únicamente las presiones de carga más elevadas para cada temperatura ensayada. . 138
- Figura 4.20. Relaciones entre flujo y presión de carga ( $J - p_h$ ) para la aleación Fe10Cr: 550 °C,  $J \propto p_h^{0,47}$ ; 510 °C,  $J \propto p_h^{0,52}$ ; 475 °C,  $J \propto p_h^{0,54}$ ; 400 °C,  $J \propto p_h^{0,51}$ ; 350 °C,  $J \propto p_h^{0,63}$ ; 300 °C,  $J \propto p_h^{0,47}$ ; 250 °C,  $J \propto p_h^{0,55}$ ; 200 °C; 150 °C..... 141
- Figura 4.21. Dependencia tipo Arrhenius de la permeabilidad para la muestra Fe10Cr: ajuste no lineal y ajuste lineal con los 32 ensayos considerados. .... 141
- Figura 4.22. Dependencia tipo Arrhenius de la permeabilidad para la muestra Fe10Cr: ajuste no lineal y ajuste lineal considerando únicamente las presiones de carga más elevadas para cada temperatura ensayada. . 142
- Figura 4.23 Relaciones entre flujo y presión de carga ( $J - p_h$ ) para la aleación Fe14Cr: 550 °C,  $J \propto p_h^{0,47}$ ; 510 °C,  $J \propto p_h^{0,57}$ ; 475 °C,  $J \propto p_h^{0,69}$ ; 400 °C,  $J \propto p_h^{0,63}$ ; 350 °C,  $J \propto p_h^{0,61}$ ; 300 °C,  $J \propto p_h^{0,66}$ ; 250 °C,  $J \propto p_h^{0,05}$  (#); 200 °C. .... 145
- Figura 4.24. Dependencia tipo Arrhenius de la permeabilidad para la muestra Fe14Cr: ajuste no lineal y ajuste lineal con los 27 ensayos considerados. .... 145
- Figura 4.25. Dependencia tipo Arrhenius de la permeabilidad para la muestra Fe14Cr: ajuste no lineal y ajuste lineal considerando únicamente las presiones de carga más elevadas para cada temperatura ensayada. . 146
- Figura 4.26. Doble ajuste tipo Arrhenius de la permeabilidad para la muestra Fe14Cr: ajuste lineal considerando únicamente las presiones de carga más elevadas para cada temperatura ensayada. .... 147
- Figura 4.27. Relaciones entre flujo y presión de carga ( $J - p_h$ ) para la aleación Fe10CrC: 550 °C,  $J \propto p_h^{0,58}$ ; 510 °C,  $J \propto p_h^{0,60}$ ; 475 °C,  $J \propto p_h^{0,59}$ ; 400 °C,  $J \propto p_h^{0,61}$ ; 350 °C,  $J \propto p_h^{0,60}$ ; 300 °C,  $J \propto p_h^{0,57}$ ; 250 °C,  $J \propto p_h^{0,55}$ ; 200 °C  $J \propto p_h^{0,12}$  (#)..... 150
- Figura 4.28. Dependencia tipo Arrhenius de la permeabilidad para la muestra Fe10CrC: ajuste no lineal y ajuste lineal con los 35 ensayos considerados. .... 150
- Figura 4.29. Dependencia tipo Arrhenius de la permeabilidad para la muestra Fe10CrC: ajuste no lineal y ajuste lineal considerando únicamente las presiones de carga más elevadas para cada temperatura ensayada. . 151

Figura 4.30.	Relaciones entre flujo y presión de carga ( $J - p_h$ ) para la aleación Fe9CrC: 550 °C, $J \propto p_h^{0,52}$ ; 510 °C, $J \propto p_h^{0,49}$ ; 475 °C, $J \propto p_h^{0,51}$ ; 400 °C, $J \propto p_h^{0,49}$ ; 350 °C, $J \propto p_h^{0,50}$ ; 300 °C, $J \propto p_h^{0,48}$ ; 250 °C, $J \propto p_h^{0,37}$ (#); 200 °C, $J \propto p_h^{0,50}$ ; 150 °C.....	154
Figura 4.31.	Dependencia tipo Arrhenius de la permeabilidad para la muestra Fe9CrC: ajuste no lineal y ajuste lineal con los 31 ensayos considerados. ....	154
Figura 4.32.	Dependencia tipo Arrhenius de la permeabilidad para la muestra Fe9CrC: ajuste no lineal y ajuste lineal considerando únicamente las presiones de carga más elevadas para cada temperatura ensayada. .	155
Figura 4.33.	Permeabilidad obtenida para las aleaciones Fe y FeC.....	156
Figura 4.34.	Permeabilidad obtenida para las aleaciones FeP y FeCP. ....	157
Figura 4.35.	Permeabilidad obtenida para las aleaciones Fe10Cr y Fe10CrC.....	157
Figura 4.36.	Permeabilidad obtenida para las aleaciones Fe, Fe5Cr, Fe10Cr y Fe14Cr. ....	159
Figura 4.37.	Diagrama de fases Cr-Fe [41].....	160
Figura 4.38.	Parámetros de red de las fases ( $\alpha$ Fe), (Cr) y ( $\alpha$ Fe,Cr) a temperatura ambiente [41]. ....	161
Figura 4.39.	Permeabilidad obtenida para las aleaciones Fe10CrC y Fe9CrC. ....	162
Figura 4.40.	Permeabilidad obtenida para las aleaciones Fe y FeP. ....	163
Figura 4.41.	Permeabilidad obtenida para las aleaciones FeC y FeCP.....	164
Figura 4.42.	Permeabilidad obtenida para las aleaciones Fe y Fe10CrC y Fe9CrC... ..	165
Figura 4.43.	Permeabilidad obtenida para las aleaciones Fe y FeCP. ....	166

## Lista de Tablas

Tabla 1.1.	Comparación de los niveles de emisión de CO <sub>2</sub> de las distintas fuentes de energía considerando el ciclo de vida completo de cada tecnología [8].....	7
Tabla 2.1.	Condiciones de concentraciones de elementos para la aleación (a) Fe [39]. .....	55
Tabla 2.2.	Condiciones de concentraciones de elementos para la aleación (b) FeC [39]. .....	55
Tabla 2.3.	Condiciones de concentraciones de elementos para la aleación (c) FeP [39]. .....	56
Tabla 2.4.	Condiciones de concentraciones de elementos para la aleación (d) FeCP [39]. .....	56
Tabla 2.5.	Condiciones de concentraciones de elementos para la aleación (e) Fe5Cr [39]. .....	57
Tabla 2.6.	Condiciones de concentraciones de elementos para la aleación (f) Fe10Cr [39].....	57
Tabla 2.7.	Condiciones de concentraciones de elementos para la aleación (g) Fe14Cr [39]. .....	58
Tabla 2.8.	Condiciones de concentraciones de elementos para la aleación (h) Fe10CrC [39]. .....	58
Tabla 2.9.	Condiciones de concentraciones de elementos para la aleación (i) Fe9CrC [39]. .....	59
Tabla 2.10.	Análisis de elementos residuales del material base de partida (Fe puro) mediante GDMS llevado a cabo por Shiva Technology Europe y complementado para C, S, O y N en los laboratorios de Escuela Nacional Superior de Minas de Saint Etienne [39]. .....	61
Tabla 2.11.	Análisis de elementos residuales del material base de partida (Fe30%Cr) una vez purificado mediante GDMS llevado a cabo por Shiva Technology Europe y complementado para C, S, O y N en los laboratorios de Escuela Nacional Superior de Minas de Saint Etienne [39]. .....	62
Tabla 2.12.	Análisis químico de las aleaciones tras la deformación en caliente [39]. .....	67
Tabla 2.13.	Tamaño de grano en las mejores condiciones de rescristalización de los ensayos y su correspondiente dureza Vickers [39]. .....	70
Tabla 2.14.	Descripción de los diferentes lotes de aleaciones producidas [39]. ...	81
Tabla 2.15.	Análisis químico de las aleaciones tras el forjado en caliente (en negro) y en las condiciones metalúrgicas finales de las aleaciones producidas (en azul) [39]. .....	82

Tabla 4.1.	Resumen de los ensayos realizados para la muestra Fe(A). .....	114
Tabla 4.2.	Resumen de los ensayos realizados para la muestra de Fe(B). .....	118
Tabla 4.3.	Resumen de los ensayos realizados para la muestra de FeC. ....	124
Tabla 4.4.	Resumen de los ensayos realizados para la muestra de FeP.....	128
Tabla 4.5.	Resumen de los ensayos realizados para la muestra de FeCP.....	132
Tabla 4.6.	Resumen de los ensayos realizados para la muestra de Fe5Cr.....	136
Tabla 4.7.	Resumen de los ensayos realizados para la muestra de Fe10Cr.....	140
Tabla 4.8.	Resumen de los ensayos realizados para la muestra de Fe14Cr.....	144
Tabla 4.9.	Resumen de los ensayos realizados para la muestra de Fe10CrC. ....	149
Tabla 4.10.	Resumen de los ensayos realizados para la muestra de Fe9CrC. ....	153
Tabla 5.1.	Resumen completo de los 349 ensayos considerados con cada una de las muestras.....	177

# Índice

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN .....	1
<b>1.1 Panorama energético mundial</b> .....	<b>2</b>
<b>1.2 Problemas originados por los usos energéticos de la sociedad</b> .....	<b>6</b>
1.2.1 Problemas medioambientales .....	6
1.2.2 Problemas sociales-políticos .....	8
1.2.3 Problemas de sostenibilidad .....	9
<b>1.3 Fusión nuclear como opción energética</b> .....	<b>12</b>
<b>1.4 Reactores de fusión termonuclear</b> .....	<b>14</b>
1.4.1 Condiciones en el interior del reactor de fusión termonuclear .....	14
1.4.2 Reacciones de interés en el interior del reactor de fusión .....	16
<b>1.5 Fusión por confinamiento magnético mediante dispositivos tokamak: proyecto ITER</b> .....	<b>20</b>
1.5.1 Evolución histórica del proyecto ITER .....	21
1.5.2 Objetivos principales del proyecto ITER .....	24
1.5.3 Elementos principales del reactor ITER .....	26
1.5.3.1 Sistema magnético .....	27
1.5.3.2 Cámara de vacío .....	30
1.5.3.3 Envoltura .....	31
1.5.3.4 Divertor .....	33
1.5.3.5 Criostato .....	34
1.5.3.6 Sistemas auxiliares .....	35
<b>1.6 Envolturas regeneradoras a ensayar dentro del programa ITER TBM</b> ....	<b>43</b>
1.6.1 Helium Cooled Lithium Lead (HCLL) .....	45
1.6.2 Helium Cooled Pebble Bed (HCPB) .....	46
1.6.3 Water Cooled Ceramic Breeder (WCCB) .....	47
1.6.4 Dual Coolant Lithium Lead (DCLL) .....	48
1.6.5 Helium Cooled Ceramic Breeder (HCCB) .....	49
1.6.6 Lithium Lead Ceramic Breeder (LLCB) .....	50
<b>1.7 Objetivos y organización de la tesis</b> .....	<b>51</b>

CAPÍTULO 2. MATERIALES ENSAYADOS .....	53
<b>2.1 Requisitos de propiedades de las muestras .....</b>	<b>55</b>
2.1.1. Composición química .....	55
2.1.2. Condiciones metalúrgicas .....	59
<b>2.2 Materiales de partida y preparación de las muestras .....</b>	<b>60</b>
<b>2.3 Producción y características de las aleaciones finales .....</b>	<b>64</b>
2.3.1. Deformación en caliente .....	65
2.3.2. Análisis químico tras deformación en caliente .....	67
2.3.3. Estudio de recristalización .....	69
2.3.4. Medidas de densidad de dislocaciones .....	74
2.3.5. Valoración de la existencia de una única fase microestructural .....	79
<b>2.4 Resumen de propiedades y características finales de las aleaciones recibidas</b> <b>.....</b>	<b>81</b>
CAPÍTULO 3. TRANSPORTE DE HIDRÓGENO EN REDES CRISTALINAS DE MATERIALES METÁLICOS: TÉCNICA EXPERIMENTAL DE PERMEACIÓN, PROCESOS Y MODELO TEÓRICO DE SIMULACIÓN .....	85
<b>3.1 Técnica de permeación .....</b>	<b>87</b>
<b>3.2 Tipos de procesos .....</b>	<b>91</b>
3.2.1. Régimen difusivo .....	97
3.2.2. Régimen superficial .....	101
<b>3.3 Modelo teórico de simulación: permeación en régimen difusivo .....</b>	<b>105</b>

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	111
<b>4.1 Resultados obtenidos para la permeabilidad de cada aleación .....</b>	<b>113</b>
4.1.1 Fe.....	113
4.1.1.1 Fe(A) .....	113
4.1.1.2 Fe(B).....	117
4.1.1.3 Fe(A) y Fe(B), resultado global .....	121
4.1.2 FeC.....	123
4.1.3 FeP .....	127
4.1.4 FeCP.....	131
4.1.5 Fe5Cr.....	135
4.1.6 Fe10Cr.....	139
4.1.7 Fe14Cr.....	143
4.1.8 Fe10CrC.....	148
4.1.9 Fe9CrC.....	152
<b>4.2 Análisis de la influencia de las diferentes adiciones .....</b>	<b>156</b>
4.2.1 Análisis de la influencia del C .....	156
4.2.2 Análisis de la influencia del Cr .....	159
4.2.3 Análisis de la influencia del P.....	163
4.2.4 Análisis y valoración de la influencia conjunta del contenido en C y Cr ....	165
4.2.5 Análisis y valoración de la influencia conjunta del contenido en C y P.....	166
<b>4.3 Cuantificación global de efectos sobre la permeabilidad del hidrógeno:</b>	
<b><math>\Phi = \Phi(\Phi_{Fe}, x_C, x_{Cr}, x_P)</math>.....</b>	<b>168</b>
4.3.1 Efecto del contenido en C en la permeabilidad del hidrógeno .....	169
4.3.2 Efecto del contenido en Cr en la permeabilidad del hidrógeno .....	171
4.3.3 Efecto del contenido en P en la permeabilidad del hidrógeno .....	173
 CAPÍTULO 5. RESUMEN Y CONCLUSIONES.....	 175
 REFERENCIAS .....	 181



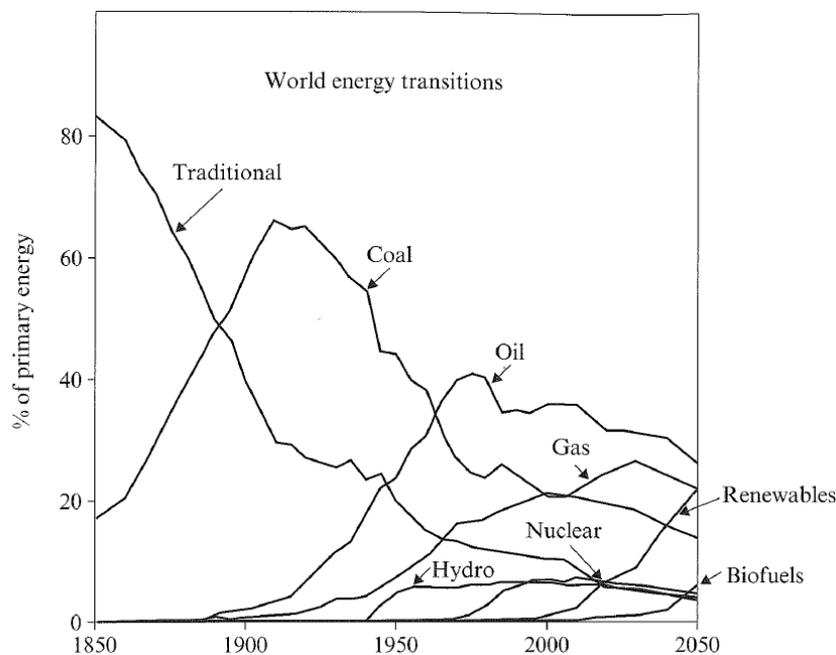
## CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

En este primer capítulo se lleva a cabo un breve análisis de la situación energética mundial para presentar la fusión nuclear como fuente de energía alternativa a medio plazo. Dentro de este contexto se describe el proyecto ITER (originalmente acrónimo de International Thermonuclear Experimental Reactor, aunque hoy en día no se use) como etapa intermedia para el diseño y la construcción del primer reactor comercial de fusión por confinamiento magnético proyectado, DEMO (Demonstration Fusion Reactor). Se hace especial hincapié en las propuestas de diseño de las envolturas regeneradoras, uno de los elementos críticos de este tipo de reactores que ha constituido el ámbito de desarrollo de la presente tesis.

## 1.1 Panorama energético mundial

El desarrollo de las sociedades humanas ha estado siempre íntimamente ligado al uso de la energía. A lo largo de la historia el ser humano ha hecho uso de diferentes recursos energéticos y la evolución de la tecnología ha permitido la explotación de dichos recursos. De esta forma las condiciones vitales del ser humano han mejorado progresivamente. Los estudios sociológicos muestran que la mayor esperanza de vida se da en las sociedades con un mayor consumo energético [1].

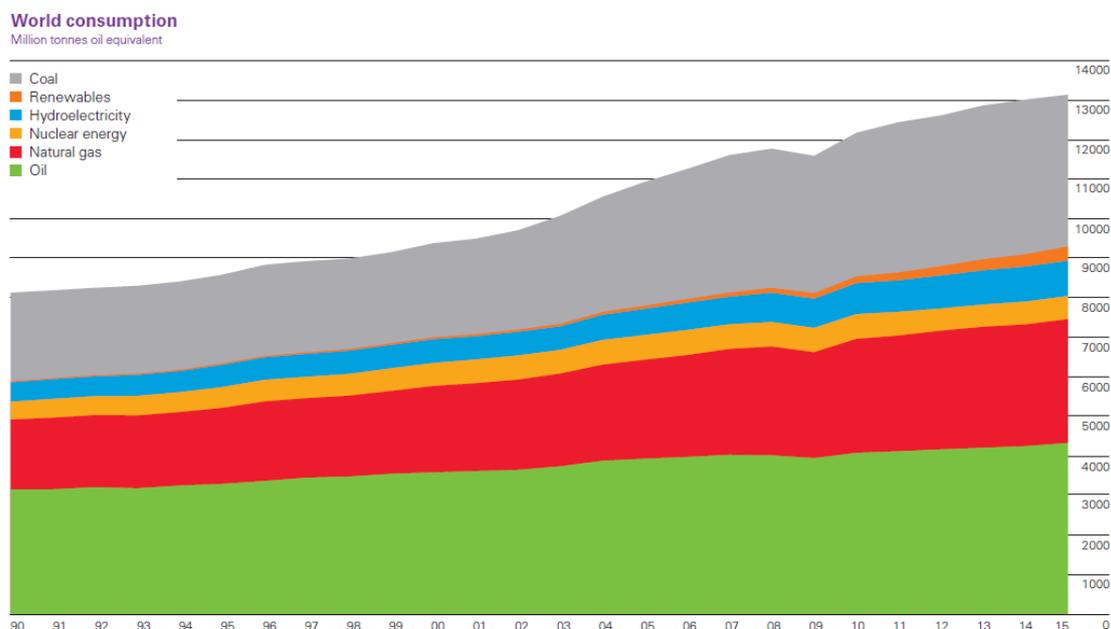
El uso de la energía ha resultado ser por tanto un asunto prioritario para el correcto funcionamiento y desarrollo del ser humano a lo largo de toda su historia. Durante los siglos XIX y XX la humanidad aprendió a aprovechar la energía contenida en los combustibles fósiles primero y la energía nuclear de fisión después. Esto dio lugar a la denominada revolución industrial y supuso un salto cualitativo y cuantitativo en el escenario energético que trajo consigo un aumento sin parangón en la productividad [2]. La *Figura 1.1* muestra la evolución porcentual de uso de energía primaria a nivel mundial desde 1850 hasta la actualidad incluyendo una proyección a futuro hasta el año 2050 [3].



*Figura 1.1. Reparto de energías primarias mundiales incluyendo proyecciones futuras en el período 1850-2050 [3].*

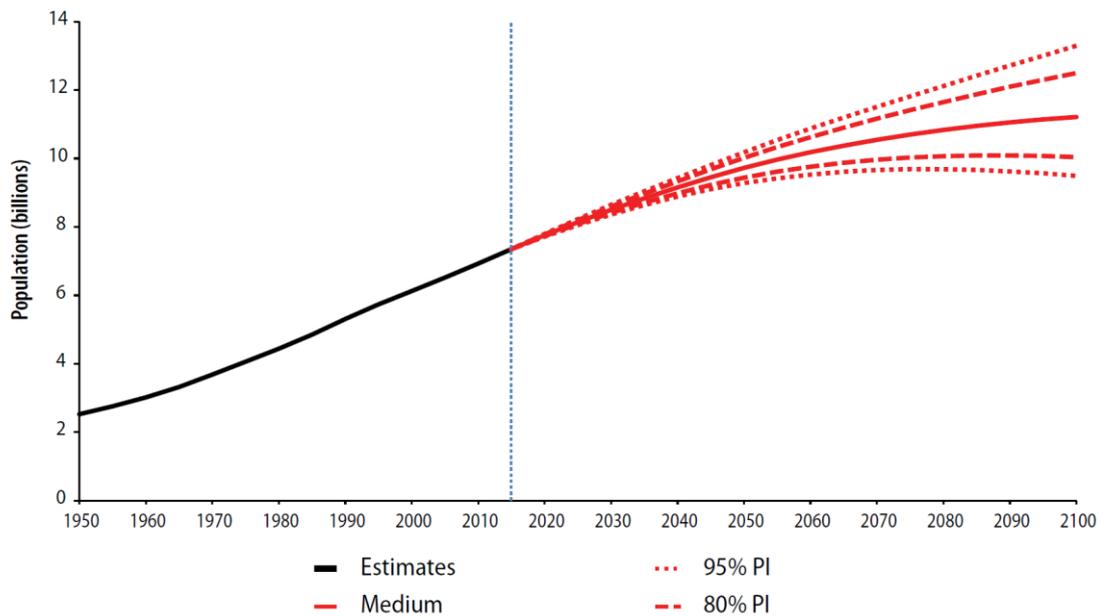
Como se puede observar, en el inicio del mencionado periodo la energía primaria principal era la denominada “tradicional” que comprende la energía aportada por animales, leña, molinos de agua y molinos de viento. En esta época ya se hacía uso del carbón aunque en menores proporciones. Con el paso del tiempo dicha energía primaria ha perdido peso relativo de forma progresiva hasta la actualidad, inicialmente en favor del aumento de consumo del carbón y, posteriormente, con la incorporación al mix energético del resto de los combustibles fósiles (petróleo y gas natural). Aunque en menor medida e incorporándose cronológicamente más tarde, caben destacar también las aportaciones mediante generación eléctrica de la energía hidráulica y de la energía nuclear de fisión. A partir del año 2000 también se añade de una forma significativa el aporte por parte del resto de las energías renovables, excluida la hidráulica.

Como puede deducirse de la figura anterior, a día de hoy los combustibles fósiles suponen la primera fuente de energía empleada por el ser humano, con mucha diferencia sobre el resto. Los datos en términos absolutos de los consumos de las mencionadas fuentes de energía (sin considerar la mencionada fuente “tradicional”) se muestran en toneladas equivalentes de petróleo en la *Figura 1.2* [4] para el período comprendido entre 1995 y 2015.



*Figura 1.2. Consumo mundial de energías primarias en toneladas equivalentes de petróleo en el período 1990-2015 [4].*

Al margen del reparto correspondiente a cada una de las fuentes de energía, resulta evidente que existe una tendencia a un aumento progresivo del consumo de energía por parte del ser humano. Este aumento en la demanda de energía viene dado en parte por el aumento de la población a nivel mundial. La *Figura 1.3* muestra la evolución de la población mundial desde 1950 y las predicciones realizadas hasta 2100 por la Organización de las Naciones Unidas (ONU) [5].



*Figura 1.3. Población mundial en miles de millones de personas desde 1950 incluyendo estimaciones hasta 2100 [5].*

Todos estos datos parecen indicar que existe una espiral de “crecimiento demográfico-aumento del consumo energético” al cual el sistema energético debe hacer frente, máxime teniendo en cuenta que son los países en vías de desarrollo con una gran densidad demográfica como China o India los que van a concentrar un mayor crecimiento del Producto Interior Bruto (PIB) y, consecuentemente de los consumos energéticos [1].

La tendencia mostrada en la *Figura 1.2* parece indicar que serán los combustibles fósiles los que deban hacer frente al mencionado aumento de la demanda energética. Tratándose de fuentes de energía no renovables esto puede suponer un problema a medio plazo en tanto en cuanto las reservas vayan disminuyendo. El descubrimiento de nuevas reservas y el desarrollo de nuevas tecnologías como la

fracturación hidráulica, han modificado los cálculos de las reservas existentes. En cualquier caso, el problema de fondo subsiste, ya que las reservas de combustible fósil son finitas y a largo plazo se verán agotadas. Antes de que esto suceda, el aumento del consumo energético y el agotamiento de los combustibles fósiles afectarán al equilibrio entre la oferta y la demanda, por lo que cabe esperar un aumento sustancial de los precios de los combustibles a medida que las reservas se vayan agotando. En este sentido, la dependencia del sistema de energético actual con respecto a los combustibles fósiles es sin duda un problema al que la humanidad deberá hacer frente, más allá de las consideraciones medioambientales que se puedan asociar a la combustión de los propios combustibles fósiles, como el incremento de la temperatura media de la Tierra derivado del aumento de la concentración de CO<sub>2</sub> en la atmósfera.

## 1.2 Problemas originados por los usos energéticos de la sociedad

Para hacer frente a las necesidades energéticas planteadas en este escenario a corto, medio y largo plazo se deben tener en cuenta varias cuestiones. La solución no es trivial y evidentemente tampoco es única. Deben considerarse múltiples factores que, en general, abordan los problemas originados por los usos energéticos de la sociedad. Estos problemas pueden agruparse de la siguiente manera [6]: problemas medioambientales, problemas sociales-políticos y problemas de sostenibilidad.

### 1.2.1 Problemas medioambientales

Se trata de problemas tales como la emisión de gases de efecto invernadero a la atmósfera que podrían acarrear un incremento de la temperatura media global de la atmósfera y, en consecuencia, una alteración en el sistema climático mundial. Este efecto se ha asociado al incremento de las emisiones antropogénicas de gases cuyas moléculas absorben radiación en el infrarrojo, tales como el vapor de agua, el metano o el CO<sub>2</sub>. Así, la presencia de estos gases reduce la salida del flujo de radiación infrarroja desde la Tierra hacia el espacio e incrementa el denominado efecto invernadero.

Para mitigar este efecto se han propuesto varias estrategias a nivel mundial, alcanzándose acuerdos internacionales de gran repercusión mediática. Entre estos acuerdos cabe destacar el protocolo de Kioto en diciembre de 1997 y, más recientemente, el acuerdo de París en diciembre de 2015 [7]. Una de las medidas más importantes de estos acuerdos se centra en la reducción de las emisiones antropogénicas de CO<sub>2</sub>, que en este caso afecta de forma directa a la utilización de combustibles fósiles como energía primaria. En este sentido se han llevado a cabo múltiples estudios para determinar los niveles de emisión de CO<sub>2</sub> de cada una de las fuentes de energía aprovechables a día de hoy por el ser humano. A modo de ejemplo la *Tabla 1.1* muestra los niveles de emisión de CO<sub>2</sub> de estas fuentes de energía para generación eléctrica considerando el ciclo de vida completo de cada tecnología [8].

Durante el desarrollo de estas estrategias medioambientales a nivel mundial, a finales de 2006 se publicó el Informe Stern [9], donde el economista Sir Nicholas Stern analizaba el impacto del cambio climático y del calentamiento global sobre la economía mundial. Este informe fue publicado por encargo del gobierno del Reino Unido por primera vez a un economista en lugar de a un climatólogo y concluía que era necesaria

una inversión equivalente al 1 % del PIB para mitigar los efectos del cambio climático. También se indicaba que, de no llevarse a cabo dicha inversión, el mundo se expondría a una recesión que podría alcanzar el 20 % del PIB. Al margen de la incertidumbre asociada a los cálculos económicos, este informe puso de manifiesto que los problemas medioambientales pueden tener una gran repercusión económica y que ésta puede ser cuantificable.

Sistemas convencionales		Sistemas renovables	
Sistema	g CO <sub>2</sub> /kWh	Sistema	g CO <sub>2</sub> /kWh
Carbón	975,3	Eólica	9,7 - 123,7
Petróleo	742,1	Solar fotovoltaica	53,4 - 250
Gas natural	607,6	Biomasa	35 - 178
Nuclear	24,2	Solar térmica	13,6 - 202
		Hidráulica	3,7 - 237

*Tabla 1.1. Comparación de los niveles de emisión de CO<sub>2</sub> de las distintas fuentes de energía considerando el ciclo de vida completo de cada tecnología [8].*

Finalmente se debe destacar que al margen del mencionado problema del cambio climático, la lluvia ácida, la contaminación atmosférica acumulada en grandes núcleos de población, la contaminación de los mares con residuos de petróleo o la gestión de los residuos radiactivos también deben englobarse dentro de este apartado.

### 1.2.2 Problemas sociales-políticos

Tal y como se ha comentado, el sistema energético actual se basa principalmente en el uso de combustibles fósiles. Las mayores reservas de estos combustibles se encuentran en países que son geopolíticamente inestables. Las naciones más poderosas dependen en gran medida de los combustibles fósiles que se extraen de puntos del planeta que resultan ser conflictivos debido a guerras y tensiones internas. Esta dependencia energética de los países desarrollados puede resultar a la postre en un problema de desabastecimiento, sobre todo teniendo en cuenta que los países productores son cada vez más conscientes del valor estratégico de la riqueza energética que poseen [6]. Resulta evidente que esta situación de dependencia puede ser una fuente de problemas en las relaciones internacionales.

Adicionalmente debe indicarse que en los países industrializados se emplean grandes instalaciones para el uso de los combustibles fósiles: centrales térmicas, refinerías, etc. Estas instalaciones pueden considerarse objetivos de ataques militares, por lo que al ya mencionado problema de dependencia se suma el de la vulnerabilidad. Éste resulta ser también un problema social-político a tener en cuenta, problema que los combustibles fósiles comparten con las grandes centrales hidroeléctricas o las centrales nucleares de fisión. En el caso de estas últimas, la posibilidad de usar las centrales nucleares de fisión con fines de proliferación nuclear en el ámbito armamentístico también es una fuente de rechazo social hacia esta tecnología.

Dentro de este apartado debe mencionarse también el rechazo social que produce en determinados sectores de la sociedad la ubicación de nuevas posibles instalaciones energéticas por ser percibidas como potencialmente peligrosas, tal y como sucede con instalaciones de otra índole tales como aeropuertos, prisiones o antenas de telefonía móvil, por ejemplo. De forma genérica se suele denominar a este fenómeno de rechazo social con las siglas inglesas NIMBY (“Not In My Backyard”, no en mi patio trasero). En la mayoría de los casos este rechazo no supone una oposición a la actividad en sí misma, sino que supone una oposición por parte de los ciudadanos a la ubicación en sus entornos de la instalación en cuestión. La versión castellanizada del término es SPAN, “Sí, Pero Aquí No” y expresa con claridad la idea de rechazo social.

### 1.2.3 Problemas de sostenibilidad

A raíz de la publicación del Informe Brundtland en 1987 [10] el concepto de sostenibilidad ha resultado ser clave en las decisiones tomadas con respecto a las políticas energéticas mundiales. El informe fue elaborado por distintas naciones para la ONU por una comisión encabezada por la entonces primera ministra noruega, Gro Harlem Brundtland, y en él se utilizó por primera vez el término *desarrollo sostenible*, indicando que es aquel desarrollo que satisface las necesidades actuales sin comprometer las necesidades de las futuras generaciones.

En el contexto energético que nos ocupa, la sostenibilidad de las fuentes de energía se concentra en los siguientes aspectos [2]:

- El aprovechamiento de la fuente energética no debe suponer un agotamiento sustancial debido a un uso continuado de la misma.
- El uso de la fuente energética no debe suponer una emisión de sustancias perjudiciales u otros daños al entorno de una manera sustancial.
- El uso de la fuente energética no debe implicar la perpetuación de daños o injusticias sociales.

Resulta evidente que ninguna fuente de energía es capaz de cumplir este concepto de sostenibilidad de forma íntegra. Esto supone que en la práctica la sostenibilidad es un concepto relativo e implica que no se pueden catalogar las fuentes de energía como sostenibles y no sostenibles. Sin embargo sí se puede afirmar que en ciertos contextos unas fuentes de energía son más sostenibles que otras. A menudo cuantificar la sostenibilidad relativa de una fuente energética frente a otra puede ser un proceso muy complejo.

En este sentido, el Consejo Mundial de la Energía (CME, más conocido por sus siglas en inglés, WEC, World Energy Council) es una institución del sector de la energía acreditada por la ONU que trata de promover un suministro y uso sostenible de la energía en beneficio de todos. En su propósito de orientar a los legisladores y dirigentes del sector para que adopten las mejores decisiones, el CME ha desarrollado el concepto del *trilema energético*, para afrontar el triple desafío actual de obtener energía de una forma segura, asequible y respetuosa con el medio ambiente [11]. El trilema

energético se refiere a los objetivos que deben afrontar los gobiernos para garantizar el suministro energético competitivo, a la vez que proporcionan un acceso universal a dichos suministros y promueven la protección ambiental [12]. El trilema energético aborda, por tanto, tres aspectos fundamentales de la energía:

- La seguridad energética: entendida como gestión eficaz del suministro de energía a partir de fuentes nacionales y externas, fiabilidad de las infraestructuras energéticas y capacidad de las empresas de energía para satisfacer la demanda actual y futura.
- La equidad social: que se refiere a la accesibilidad y asequibilidad del suministro de energía para toda la población.
- La mitigación del impacto ambiental: eficiencia y ahorro energético y desarrollo de oferta de energía renovable y de otras fuentes bajas en carbono.

El CME ha desarrollado una metodología para evaluar y cuantificar cada uno de los aspectos del trilema energético y realiza cada año una valoración pormenorizada de dichos parámetros. De esta forma, desde 2010 y con periodicidad anual, clasifica los países en términos de su capacidad para disponer de un sistema energético seguro, equitativo y medioambientalmente sostenible a la vez que realiza un seguimiento de la evolución de dicho sistema en cada país. Esta clasificación tiene en cuenta no solo el comportamiento del sistema energético sino también el contexto en el que se desarrolla. En su último informe de 2016 se ha llevado a cabo una clasificación de 125 países [13]. La *Figura 1.4* muestra una imagen global de los resultados a nivel mundial agrupado por regiones mientras que la *Figura 1.5* muestra el ranking de los diez países que mejor valoración han obtenido de acuerdo con este estudio. Esta clasificación está liderada por Dinamarca, Suiza y Suecia.

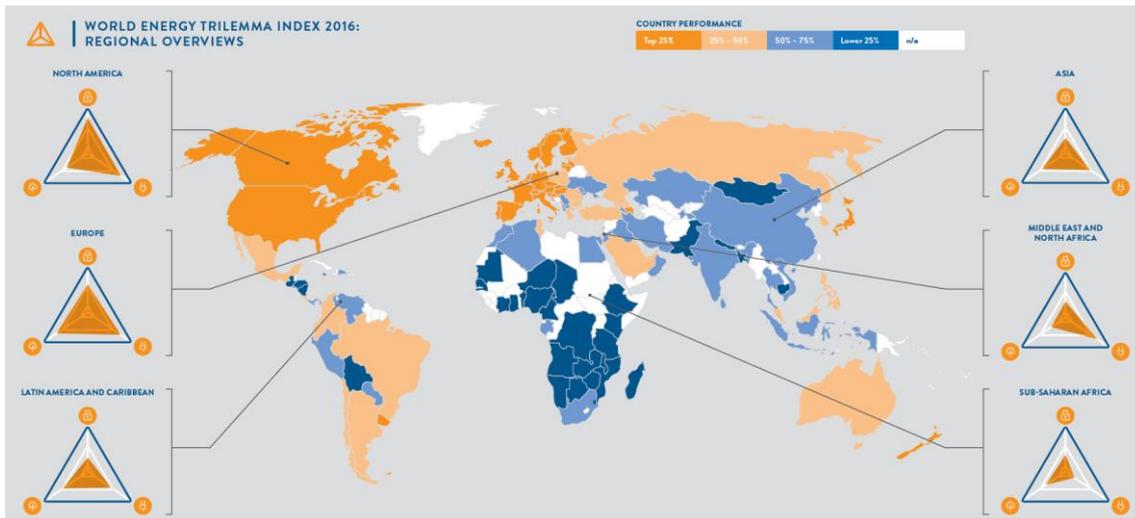


Figura 1.4. Visión de conjunto agrupado por regiones de los resultados del ranking del trilema energético de 2016 [13].

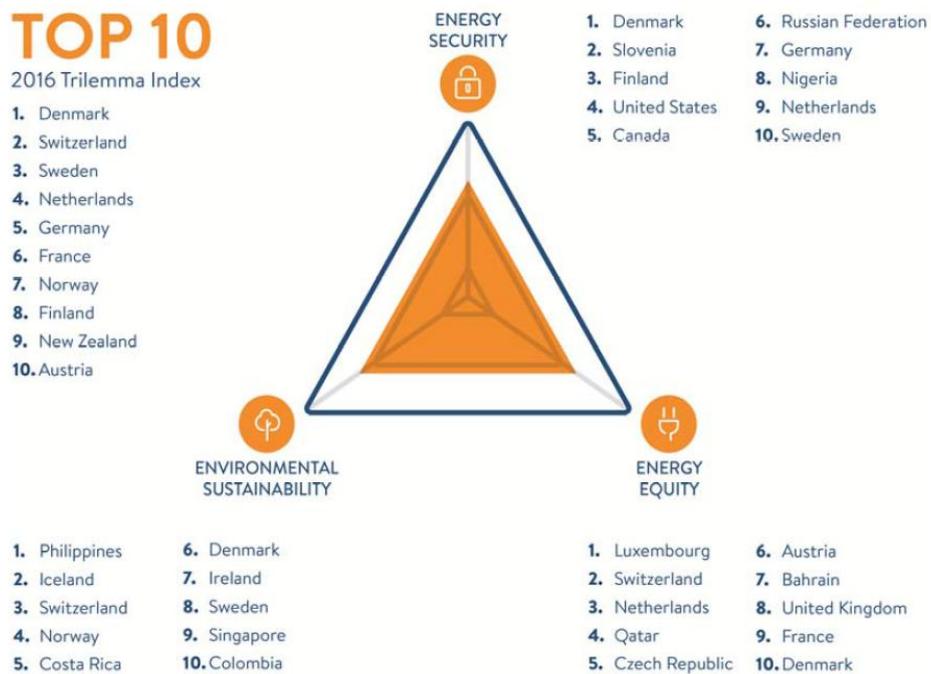


Figura 1.5. Ranking de los 10 países que han obtenido mayor puntuación en el trilema energético de 2016 y detalle de los países que han obtenido mayor puntuación en cada uno de los apartados del trilema [13].

### 1.3 Fusión nuclear como opción energética

Dentro del complicado contexto energético que se ha descrito en el apartado anterior, se debe plantear el uso de la energía nuclear de fusión como opción tecnológica alternativa que puede solucionar muchos de los problemas que se presentarán a medio plazo. En términos generales se espera que la fusión nuclear pueda suponer una fuente de energía masiva que resulte ser inagotable, limpia y segura [14].

La fusión nuclear es la fuente de energía del Sol y de las demás estrellas que, a día de hoy, pueden considerarse los únicos reactores de fusión eficientes [15]. La abundancia y accesibilidad de los combustibles en la Tierra necesarios para provocar reacciones de fusión de forma controlada y energéticamente rentable, junto con la seguridad intrínseca del proceso y buen comportamiento medioambiental, hacen de esta fuente de energía una opción realmente atractiva para el futuro de la humanidad [16]. Su aspecto negativo/condicionante radica en la complejidad de los sistemas tecnológicos que hacen necesaria una fuerte inversión económica en investigación. La fusión nuclear ya ha demostrado su viabilidad científica y actualmente se encuentra en fase de demostración de su viabilidad tecnológica. Para ello la comunidad científica ha abordado las cuestiones relativas a la investigación en fusión nuclear de una manera coordinada, modélica y única internacionalmente como pocos macroproyectos se conocen [17].

Las principales ventajas con las que cuenta la fusión nuclear con respecto a otras fuentes de energía se pueden resumir en los siguientes puntos [18]:

- La densidad energética de esta fuente de energía es la más alta que se conoce, de forma que se puede obtener la máxima cantidad de energía por unidad de masa de combustible empleado.
- Se trata de una tecnología inherentemente segura ya que no es posible que se produzca una reacción nuclear en cadena de una forma descontrolada; si se producen inestabilidades en el plasma se pierde capacidad de producir reacciones de fusión.
- Los combustibles necesarios para provocar las reacciones de fusión (deuterio y litio) son prácticamente inagotables y se pueden obtener en condiciones económicas aceptables.

- Las reacciones nucleares de fusión, a diferencia de las reacciones nucleares de fisión, no generan residuos radiactivos de alta actividad; las reacciones de fusión únicamente darán lugar a la activación neutrónica de los materiales estructurales del reactor.
- La futura operación de reactores nucleares de fusión no producirá gases de efecto invernadero, por lo que medioambientalmente se puede considerar una energía limpia en este sentido.

Todas estas características convierten a esta fuente de energía en una fuente alternativa a considerar en los futuros escenarios energéticos mundiales. Se han llevado a cabo estudios en los que se analizan las condiciones bajo las cuales la fusión nuclear podrá introducirse en el mercado energético desde el punto de vista económico. De igual forma se ha analizado el papel que puede jugar esta fuente de energía tanto en el propio sistema energético como en el medioambiente [19]. Dichos trabajos concluyen que la fusión nuclear tiene posibilidades para incorporarse económicamente al sistema energético en torno a 2050-2060 formando parte importante del sistema eléctrico para 2100. También concluyen que esta fuente de energía contribuirá sustancialmente a la reducción de emisiones de CO<sub>2</sub> así como a la disminución de los costes de la energía. De igual forma, se han desarrollado investigaciones relativas a la compatibilidad de las fuentes de energía renovables con la fusión nuclear en estos escenarios afirmando que ambas tecnologías podrán no solo coexistir sino también complementarse de forma adecuada [20]. Existen también trabajos en los que se aborda el carácter sostenible de la fusión termonuclear. En estos estudios se analizan no solo los combustibles empleados que, en efecto, pueden considerarse ilimitados, sino también otros aspectos relacionados con el funcionamiento global del reactor de fusión [21].

## 1.4 Reactores de fusión termonuclear

La fusión nuclear es una reacción en la que dos núcleos ligeros (del hidrógeno al hierro en el sistema periódico) se unen para formar un núcleo más pesado y estable, de forma que en ese proceso se produce una gran liberación de energía. Al intentar aproximar dos núcleos, éstos se repelen debido a la fuerza electrostática ya que ambos poseen carga eléctrica positiva. Para que se produzca esta reacción, por tanto, se debe vencer dicha fuerza de repulsión culombiana, de manera que los núcleos se acerquen lo suficiente como para que las fuerzas nucleares de atracción pasen a ser dominantes. Esto significa aproximarlos a una distancia de  $10^{-13}$  cm. Una forma de conseguirlo es suministrando una gran cantidad de energía térmica a los núcleos. Así aumentará significativamente su energía cinética y acabarán colisionando a gran velocidad. Este proceso es el que se conoce como fusión termonuclear, que a día de hoy es el que más accesible se encuentra tecnológicamente.

### 1.4.1 Condiciones en el interior del reactor de fusión termonuclear

A diferencia de lo que sucede en estrellas, para conseguir la fusión termonuclear de dos núcleos ligeros en la Tierra no es necesaria una gran presión como la existente en el Sol (2000 atm). En general se puede conseguir fusión trabajando a presiones muy bajas ( $10^{-15}$  atm) pero como contrapartida se requieren temperaturas del orden de  $10^8$  °C, aproximadamente 10 veces la temperatura del Sol [22]. En estas condiciones la materia está en estado de plasma, donde los electrones han sido arrancados de sus órbitas y se mueven libres junto a un conjunto de iones, en este caso los átomos originales sin dichos electrones (átomos altamente ionizados).

Para poder provocar reacciones de fusión, por tanto, se deben cumplir las siguientes condiciones [23,24]:

- Obtener una temperatura suficientemente elevada para separar los electrones del núcleo y que éste se aproxime a otro venciendo las fuerzas de repulsión electrostáticas.
- Disponer de un confinamiento necesario para mantener el plasma en dichas condiciones durante un tiempo mínimo.
- Disponer de una densidad del plasma suficiente como para que tengan lugar las reacciones de fusión.

Evidentemente, para lograr calentar y confinar el plasma en estas condiciones, los sistemas convencionales tales como las paredes de una vasija no pueden hacer frente a las altas temperaturas del plasma. Tecnológicamente se ha abordado este problema básicamente mediante el desarrollo de dos tipos de confinamiento:

– **Confinamiento inercial**

Se pretende crear un medio tan denso que las partículas no tengan posibilidad de escapar sin colisionar entre sí. De esta forma, se bombardean microesferas de entre 0,1 mm y 1 mm de diámetro compuestas por los núcleos a fusionar con haces láser que provocan su implosión. El material en la superficie se evapora y por conservación de la cantidad de movimiento, el resto de material se acelera en dirección radial hacia el centro de la microesfera. Se genera así una onda de choque que comprime y calienta el gas para acabar provocando las reacciones de fusión. En este caso la densidad de materia es muy elevada (hasta miles de veces la densidad de la materia sólida). En este proceso la esfera se hace cientos de veces más densa, del orden de  $10^{32}$  partículas/cm<sup>3</sup>, pero el tiempo de confinamiento muy reducido (inferior a los nanosegundos).

– **Confinamiento magnético**

Gracias a que las partículas del plasma se encuentran eléctricamente cargadas se pueden atrapar utilizando campos magnéticos mediante diferentes configuraciones. En este caso la densidad de materia es baja (vacío industrial) pero el tiempo de confinamiento es elevado. Existen dos configuraciones principales de confinamiento magnético que obligan a las partículas cargadas a describir trayectorias espirales cerradas en torno a las líneas de campo en una geometría toroidal: tokamak y stellarator. En ambos casos es necesario obligar a las líneas de campo a torsionarse a lo largo del toro para que las partículas no escapen en microsegundos. Los tokamaks emplean un transformador central mientras que los stellarators utilizan bobinas externas adicionales. Los tokamaks son constructivamente más sencillos de fabricar pero deben trabajar de forma pulsada. Este tipo de confinamiento es la línea que se ha elegido de forma prioritaria a nivel internacional para el desarrollo de la fusión como fuente de energía y se abordará en los siguientes apartados con más detalle.

### 1.4.2 Reacciones de interés en el interior del reactor de fusión

La viabilidad de utilizar la fusión nuclear como fuente de energía se encuentra en el balance energético positivo que se desprende de la propia reacción nuclear [15]. La energía total de un núcleo atómico puede expresarse de la siguiente manera:

$$M(A, Z) = Z \cdot m_p \cdot c^2 + N \cdot m_n \cdot c^2 - B(A, Z) \quad (1.1)$$

Siendo  $Z$  el número atómico (cantidad de protones),  $N$  el número de neutrones,  $A$  el número másico (cantidad total de nucleones,  $A = Z + N$ ),  $m_p$  la masa del protón,  $m_n$  la masa del neutrón,  $c$  la velocidad de la luz y  $B$  la energía de ligadura entre los nucleones componentes del núcleo.

La *Figura 1.6* muestra cómo para núcleos ligeros la energía de enlace por nucleón crece rápidamente al aumentar el número másico hasta estabilizarse para núcleos de peso intermedio (alrededor de  $^{54}\text{Fe}$  [15]) y decrecer lentamente a partir de ahí [25]. En las reacciones de fusión la estructura nuclear del átomo sufre transformaciones y, aunque el número total de nucleones (protones y neutrones) se conserva, los productos de la reacción resultan ser más estables y poseen mayor energía de ligadura. El exceso de energía de ligadura se traduce en un excedente energético en forma de energía cinética de los productos de la reacción.

El resultado que interesa desde el punto de vista energético es precisamente ese excedente que se produce en las reacciones de fusión. En términos de masa interesa producir núcleos y partículas cuya masa total sea entre 0,1 % y 1 % menor que las de los dos núcleos que se fusionan [17]. Esta pérdida de masa se traduce en energía cinética de los productos de fusión que se recoge mediante el calentamiento de un fluido y el correspondiente ciclo termodinámico. Se detallan a continuación las reacciones nucleares de fusión más interesantes con fines de aprovechamiento energético [18]:

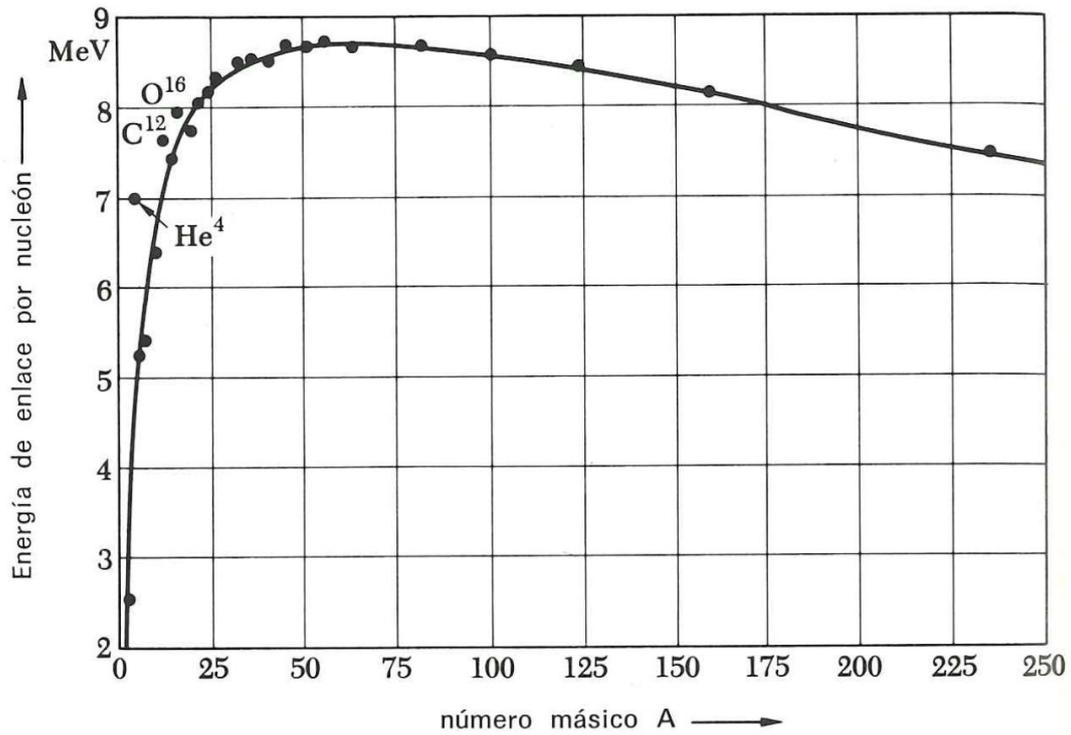
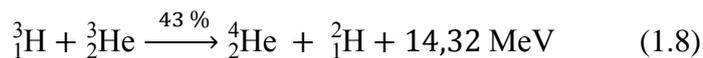
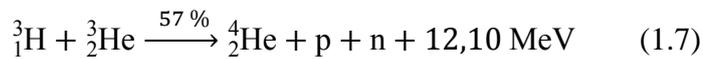
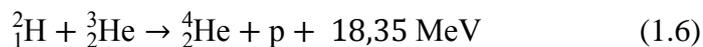
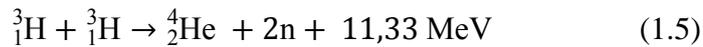
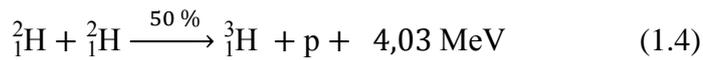
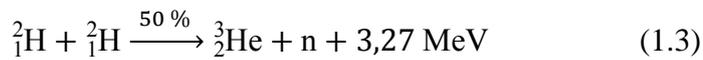
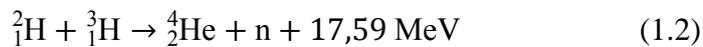
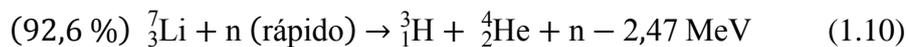
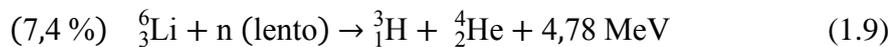


Figura 1.6. Energía de enlace por nucleón en función del número másico [25].



Como se puede observar, en todas estas reacciones está involucrado el hidrógeno ( $Z = 1$ ) a través de dos de sus isótopos: el deuterio, D ( $A = 2$ ) y el tritio, T ( $A = 3$ ).

De entre todas estas reacciones la reacción D+T es la más factible a día de hoy ya que posee una sección eficaz mayor que el resto. Esto se traduce en una mayor probabilidad de reacción y, además, a menor energía (100 keV). Adicionalmente, se tiene que la energía obtenida es de las más elevadas. Por ello, en los primeros reactores de fusión se espera hacer uso de la misma. Cuenta con el inconveniente de tener que operar con tritio, que es radiactivo ya que decae mediante desintegración beta a  ${}^3\text{He}$  con un periodo de semidesintegración de 12,3 años. Es complicado encontrar T en la naturaleza por lo que debe ser producido de forma artificial. Los reactores de fusión se han diseñado para que sean autosuficientes en lo que se refiere a la producción de T. Esta autosuficiencia es necesaria incluso para los primeros reactores ya que, si bien existe cierta cantidad comercial de T disponible gracias a los reactores de fisión tipo CANDU (CANAdá Deuterio Uranio), ésta podría agotarse por completo durante la puesta en marcha del primer reactor comercial [26]. Este diseño de autosuficiencia del T supone una ventaja adicional al no suponer una posible fuente de proliferación nuclear con fines armamentísticos, ya que no se prevén excesos de producción de T. Para ello el T se generará a partir del litio mediante captura neutrónica en el interior del reactor como resultado del choque de los neutrones generados en las reacciones de fusión:



Se creará, por tanto, una envoltura de litio para que los neutrones muy rápidos resultantes de la fusión induzcan varias reacciones con el  ${}^7\text{Li}$ , pierdan energía y sean absorbidos definitivamente por el  ${}^6\text{Li}$ . Estas envolturas reciben el nombre de envolturas regeneradoras y son un elemento crítico en el diseño de los reactores de fusión. El litio es un material abundante en la corteza terrestre y en el agua del mar.

A diferencia de lo que sucede con el T, el D es abundante en la naturaleza y puede extraerse de forma relativamente sencilla del agua mediante electrolisis, por lo que no supone un problema de abastecimiento de combustible. El D es además un isótopo estable del hidrógeno y su abundancia en el agua del mar es de un átomo por cada 6500 átomos de hidrógeno [23]. En números redondos se tienen 32 g de D por cada  $\text{m}^3$  de agua de mar, por lo que no supone ningún problema de abastecimiento.

Con respecto al resto de reacciones de interés citadas la reacción D+D es muy interesante desde la perspectiva de la economía de combustible, pero la temperatura necesaria para que tenga lugar hace que esté fuera del alcance con la tecnología actual. Por otra parte la reacción  $D+{}^3\text{He}$  es de gran interés por la ausencia de neutrones y de T, por lo que la preocupación por los productos radiactivos (el propio T y los metales activados) desaparece, aunque cuenta con la desventaja de la escasez de  ${}^3\text{He}$  como combustible.

Tomando como referencia la reacción D+T, de acuerdo con el consumo actual de energía primaria, el abastecimiento estaría garantizado para 30000 años con las reservas terrestres de litio e ilimitadamente si se consideran reservas marinas. Además, los costes de obtención para deuterio y litio de forma conjunta son ínfimos, 0,004 €/GJ (el.) [18], frente al coste medio de la electricidad.

## 1.5 Fusión por confinamiento magnético mediante dispositivos tokamak: proyecto ITER

Hacia 1929 Atkinson y Houtemans plantearon la posibilidad de obtener energía de las reacciones de fusión nuclear [23]. Durante la siguiente década se llevaron a cabo los primeros experimentos relacionados con la fusión y, en paralelo, se establecieron laboratorios relacionados con la física de la fusión en la mayoría de los países desarrollados. Así, para mediados de la década de 1950 había diferentes “máquinas de fusión” operando en la antigua Unión Soviética, el Reino Unido, los Estados Unidos de América, Francia, Alemania y Japón [27].

En 1968 tuvo lugar un avance significativo en este campo cuando el premio Nobel de Física Nikolái Básov dio a conocer que investigadores de la Unión Soviética habían conseguido niveles de temperatura y tiempos de confinamiento de plasma que no se habían logrado hasta entonces empleando láseres en una máquina toroidal denominada TOKAMAK (acrónimo de las palabras rusas TOroidalnaya KAmara + MAgnitnaya Katushka, cámara toroidal con bobina magnética). A partir de ese momento se produjo la multiplicación de dispositivos tipo tokamak, convirtiéndose en el concepto dominante dentro de la investigación en el campo de la fusión.

Pronto se vio la necesidad de aunar esfuerzos a nivel internacional para lograr que la fusión nuclear fuera una fuente de energía. El tokamak Joint European Torus (JET) en el Reino Unido entró en operación en 1983 y es un claro exponente en esta dirección. Este dispositivo se usa de forma colectiva por más de 40 laboratorios europeos y consiguió en 1991 por primera vez potencia del sistema de forma controlada [28]. En Francia, el tokamak Tore Supra ostenta el récord de máxima duración de plasma con 6 minutos y 30 segundos [29]. Por su parte, el tokamak japonés JT-60 logró el máximo valor del producto triple (densidad de materia, temperatura y tiempo de confinamiento) y actualmente está mejorando sus prestaciones al reemplazar sus bobinas por nuevas bobinas superconductoras [30]. En Estados Unidos el tokamak TFTR (Tokamak Fusion Test Reactor) obtuvo un plasma a una temperatura récord de  $5,1 \cdot 10^8$  °C [27] mientras que el tokamak Alcator C-Mod ha conseguido tener plasma a 2 atm, el máximo valor de presión de plasma hasta el momento [31].

Sin embargo, ninguno de los más de 200 tokamaks en operación ha conseguido hasta la fecha superar el umbral energético que supone que el plasma generado en su interior provoque reacciones de fusión tales que la energía desprendida sea mayor que la energía que se ha requerido para producir el propio plasma. El récord en este sentido lo tiene el mencionado JET con cerca del 70 % de la energía introducida. Con objeto de demostrar la viabilidad energética de este tipo de reactores de fusión la comunidad científica ha puesto en marcha el proyecto ITER [27] que pretende obtener una potencia de 500 MW con una aportación al sistema de 50 MW, lo que supondría obtener un factor de ganancia de energía de fusión de  $Q = 10$ .

### 1.5.1 Evolución histórica del proyecto ITER

ITER es un proyecto científico a gran escala cuyo objetivo principal es demostrar la viabilidad tecnológica de la energía de fusión como fuente de energía. Se trata de un paso trascendental en la evolución desde los primeros estudios de la física del plasma hacia los futuros reactores comerciales de fusión.

El proyecto nació en Ginebra en 1985 cuando Gorbachov, secretario general de la antigua Unión Soviética, le propuso a Reagan, entonces presidente de los Estados Unidos de América, un proyecto internacional para el uso pacífico de la energía nuclear de fusión [27]. En las discusiones posteriores participaron el presidente de Francia, Mitterrand, y la primera ministra del Reino Unido, Thatcher.

Como fruto de esta propuesta, un año más tarde se produjo la firma del primer acuerdo por parte de la Unión Soviética, los Estados Unidos de América, la Unión Europea (a través de la Comunidad Europea de la Energía Atómica, EURATOM) y Japón. Posteriormente se unieron al acuerdo la República Popular de China y la República de Corea en 2003 y la República de la India en 2005.

El trabajo de diseño conceptual empezó en 1988 y continuó de forma progresiva avanzando en diferentes fases de ingeniería de detalle hasta que finalmente, en 2001, se aprobó un diseño final para el reactor del proyecto ITER. Las posteriores negociaciones dieron lugar al “Joint Implementation Agreement” para detallar la construcción, explotación y desmantelamiento del reactor así como la financiación, organización y dotación del personal para el proyecto.

Cada miembro ha establecido una agencia doméstica y ha empleado personal para gestionar las compras de sus contribuciones en especie al proyecto. Los miembros han acordado compartir la información en todos los aspectos del proyecto: ciencia, adquisiciones, financiación, personal, etc. De esta forma se pretende que a largo plazo cada miembro sea capaz de tener la capacidad de poner en marcha su propia central de fusión.

La selección de la ubicación final del reactor ITER fue una de las decisiones más comprometidas y concluyó en 2005. Un consorcio del sector privado de Canadá ofreció una ubicación en Clarington, Ontario, Canadá. Posteriormente, Japón propuso su candidatura a albergar el reactor en Rokkasho-Mura, en la prefectura de Aomori. Por su parte, la Unión Europea planteó dos candidaturas: una en Vandellós (España) y otra en Cadarache (Francia). Tras un largo periodo de negociaciones políticas al más alto nivel, se decidió de forma unánime acordar la construcción del reactor en esta última localidad francesa propuesta por la Unión Europea.

De esta forma, en 2006 los 28 países de la Unión Europea más Suiza, la Federación Rusa, los Estados Unidos de América, Japón, la República Popular de China, la República de Corea y la República de la India firmaron el acuerdo final, “ITER Agreement” (en 2016 se firmó un acuerdo de colaboración con Australia). En el marco del acuerdo final se determinó que España albergaría la sede de la agencia europea del ITER (Fusion For Energy, F4E [32]). De igual forma se llegó a un acuerdo complementario entre EURATOM y el gobierno japonés, “Broader Approach” para que Japón llevara a cabo tareas de investigación y desarrollo de apoyo al ITER durante 10 años con tres proyectos principales [33]: IFMIF/EVEDA (International Fusion Materials Irradiation Facility / Engineering Validation and Engineering Design Activities) para ensayar materiales en entornos similares a los de un reactor de fusión; STP (Satellite Tokamak Programme) para modificar el reactor de fusión JT-60 y disponer de un tokamak avanzado con bobinas superconductoras (JT-60-SA); y el centro de investigación IFERC (International Fusion Energy Research Centre) para coordinar las futuras actividades de DEMO.

En enero de 2007 dio comienzo la obra civil en los terrenos y en 2010 comenzó la construcción del propio reactor. La *Figura 1.7* muestra una fotografía actual tomada en enero de 2017 donde se observan los avances en el emplazamiento. Se espera que las

obras duren 10 años y, de acuerdo con las previsiones actuales, se espera obtener el primer plasma en 2025 para operar con D-T en 2035.



*Figura 1.7. Fotografía aérea donde se observa el avance de las obras del reactor ITER, enero de 2017 [27].*

### 1.5.2 Objetivos principales del proyecto ITER

Se detallan a continuación los objetivos principales para los cuales se ha diseñado de forma específica el reactor ITER [27]:

- **Producir 50 MW de potencia de fusión durante pulsos de 400 s.**

Tal y como se ha comentado anteriormente el récord de potencia generada por un tokamak lo consiguió el JET en 1997 al extraer del sistema 16 MW tras introducir en el mismo 24 MW para poder generar el plasma, lo cual supone un factor de ganancia de energía de fusión de  $Q = 0,67$ . ITER pretende superar el umbral que supone extraer tanta energía como la introducida en el sistema ( $Q = 1$ ) y obtener un factor de ganancia mucho mayor,  $Q = 10$ , de forma que se demuestre la viabilidad energética del proceso de fusión. Para ello se prevé la aportación de 50 MW y la extracción de 500 MW en pulsos largos de 400 s/600 s, si bien ITER no utilizará esa potencia para generación de electricidad.

- **Demostrar la operación integrada de todas las tecnologías necesarias en un reactor de fusión.**

ITER debe suponer un puente que cubra el hueco entre los dispositivos experimentales de fusión a pequeña escala y los futuros reactores de fusión nuclear. Se pretende que los científicos puedan estudiar plasmas en condiciones similares a las que se encontrarán en dichos reactores comerciales. De igual forma, se probarán tecnologías de calentamiento, control, diagnóstico, criogenia y mantenimiento remoto de una forma integral.

- **Lograr un plasma D-T en el que la reacción se mantenga únicamente mediante calentamiento propio (plasma en condiciones de quemado).**

A día de hoy la investigación en fusión se encuentra en el umbral de explorar un plasma en condiciones de quemado (“burning plasma”), situación en la cual el propio calor de las reacciones de fusión se confina en el seno del plasma de forma suficientemente eficiente como para que la reacción se mantenga durante largo tiempo. Los científicos esperan que en ITER no solo suceda esto, sino que además el plasma permanezca estable para períodos de tiempo más largos.

– **Analizar el sistema de regeneración de tritio**

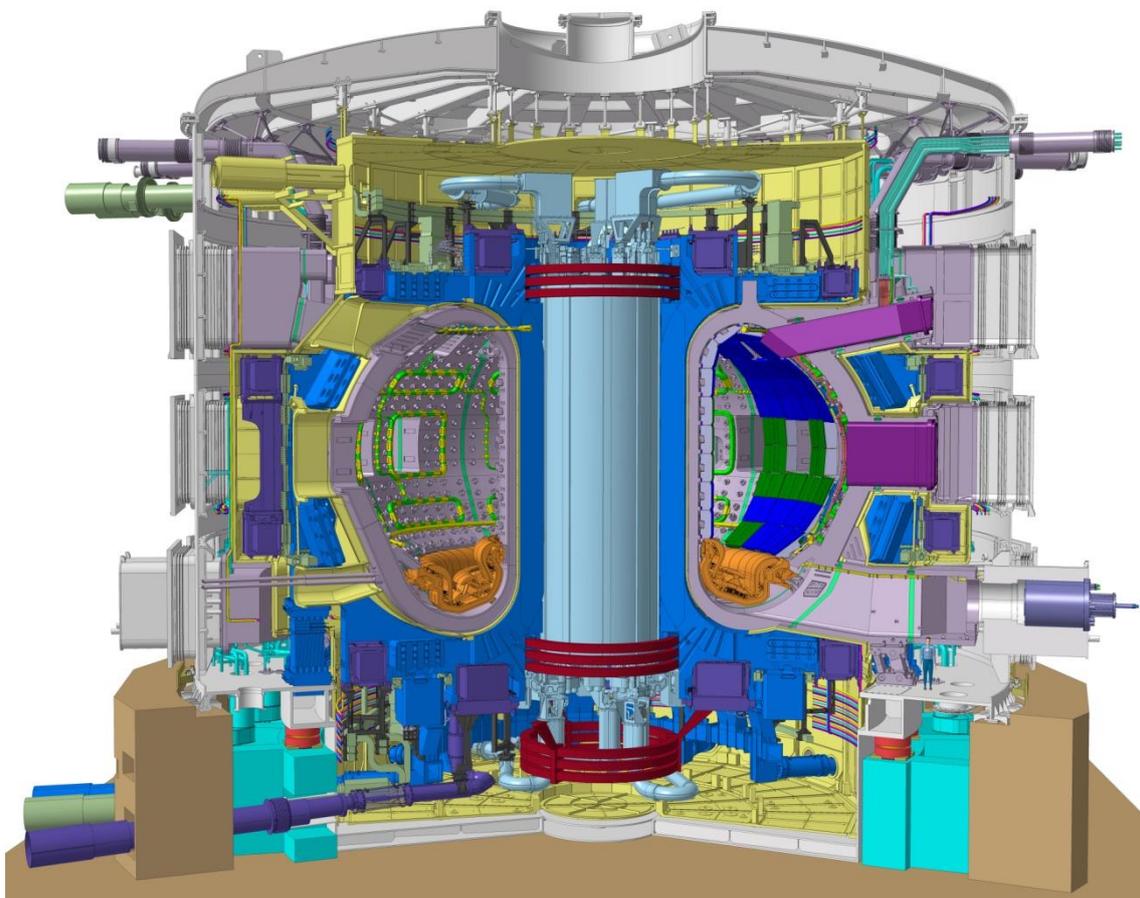
Una de las misiones más importantes en las etapas finales de la operación de ITER será la demostración de la viabilidad de la producción de tritio en el interior de la cámara de vacío. Para la reacción de fusión D-T planteada en ITER el suministro mundial de tritio no es suficiente si se consideran las necesidades de futuros reactores de fusión. ITER proporcionará una oportunidad única para analizar distintos diseños de envolturas regeneradoras de tritio en un entorno real de fusión.

– **Demostrar las características de seguridad de un reactor de fusión.**

Cuando en 2012 la organización de ITER consiguió el licenciamiento como operador nuclear en Francia, el reactor ITER se convirtió en el primer reactor en el mundo en superar con éxito los exámenes de seguridad a los que fue sometido. Uno de los objetivos de ITER será demostrar el control del plasma y de las reacciones de fusión con consecuencias nulas al medio ambiente.

### 1.5.3 Elementos principales del reactor ITER

A continuación se describen de forma breve los elementos principales que constituirán el reactor de fusión ITER. Se tratará del tokamak más grande del mundo con un radio de plasma de 6,2 m y un volumen de plasma de 840 m<sup>3</sup>. En su interior se espera alcanzar una temperatura de  $1,5 \cdot 10^8$  °C, 10 veces la temperatura del núcleo del Sol. La *Figura 1.8* muestra un esquema genérico mediante una vista en sección del reactor.

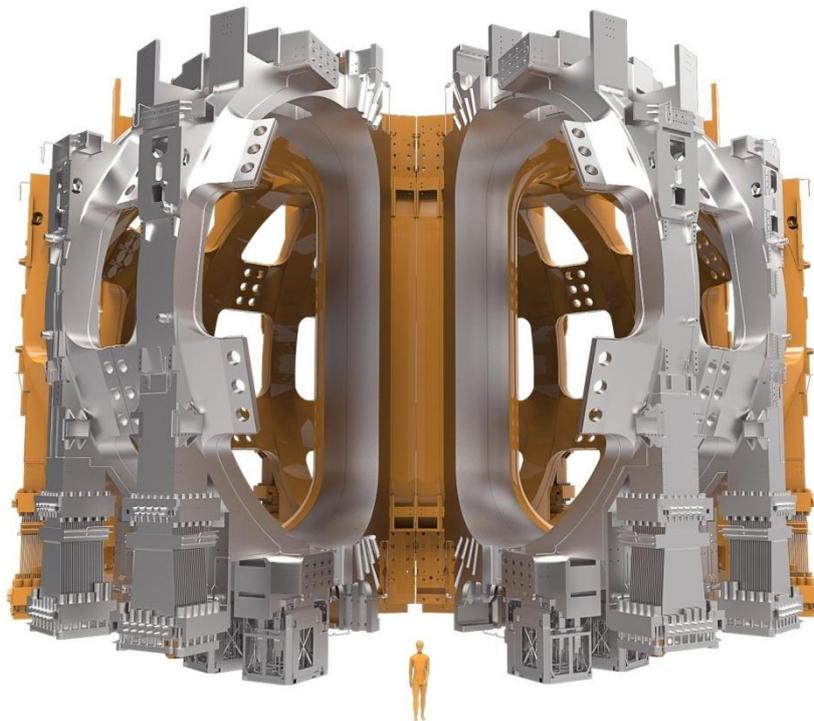


*Figura 1.8. Esquema general del reactor ITER en vista en sección [27].*

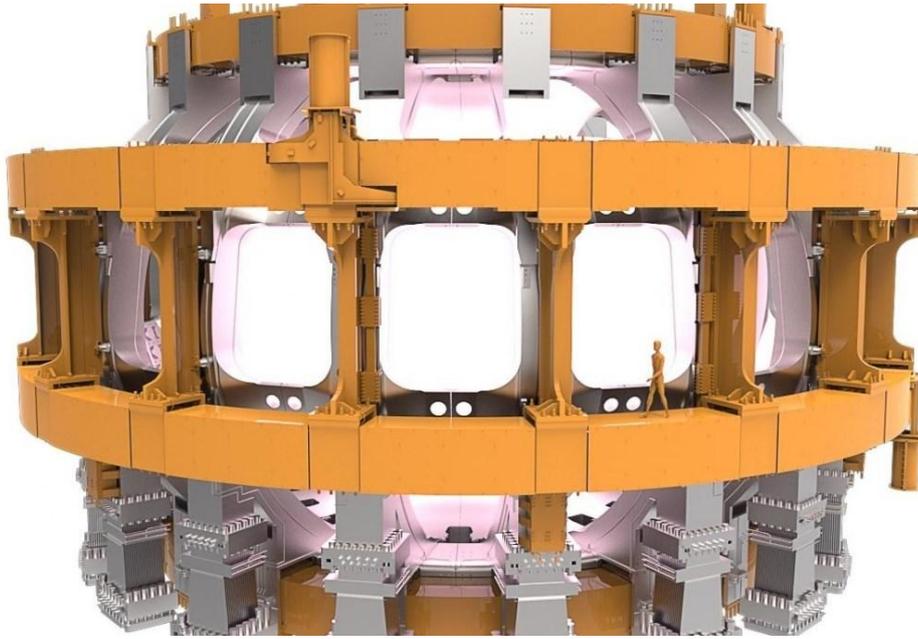
### 1.5.3.1 Sistema magnético

El sistema magnético de ITER será el sistema superconductor magnético más grande e integrado que jamás se haya construido. Las propias bobinas magnéticas pesarán 10000 t y tendrán la capacidad de almacenar 51 GJ de energía magnética de forma combinada. ITER usará bobinas superconductoras de alto rendimiento que se refrigeran de forma interna.

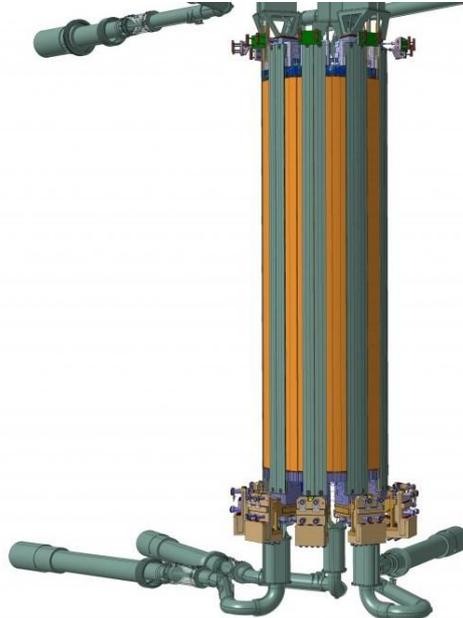
El sistema magnético de ITER se compone de un total de 24 bobinas superconductoras (18 para el campo toroidal y 6 para el campo poloidal), un solenoide central y un juego de bobinas correctoras adicionales para mitigar ciertas inestabilidades disruptivas propias de los tokamaks conocidas como ELMs (Edge Localized Modes). El sistema debe confinar, dar forma y controlar el plasma dentro de la cámara de vacío. La *Figura 1.9* muestra las bobinas del campo toroidal y la *Figura 1.10* las correspondientes al campo poloidal. El solenoide central se muestra en la *Figura 1.11*.



*Figura 1.9. Esquema de las 18 bobinas toroidales con forma de "D" para confinar el plasma; cada una mide 17 m de altura, 9 m de ancho y pesa alrededor de 310 t [27].*



*Figura 1.10. Esquema de las 6 bobinas poloidales con forma de anillo que deben confinar el plasma y contribuir a la estabilidad del mismo alejándolo de las paredes; la mayor tiene un diámetro de 24 m y la más pesada pesa 400 t [27].*



*Figura 1.11. Esquema del solenoide central que constituye la ‘espina dorsal’ del sistema magnético ITER, permitiendo inducir una corriente potente durante largos pulsos en el plasma; mide 13 m de alto 4 m de ancho y pesa 1000 t [27].*

El material superconductor tanto para el solenoide central como para las bobinas del campo toroidal es una aleación especial de niobio y estaño ( $Nb_3Sn$ ) que debe conseguir operar en un campo magnético de alta densidad (13 T). En total habrá más de 100000 km de hilo superconductor de  $Nb_3Sn$  con un peso de 500 t. Las bobinas correspondientes al campo magnético poloidal y las bobinas correctoras serán de otra aleación de niobio y estaño ( $NbSn$ ). Para conseguir condiciones de superconductividad deberán refrigerarse las bobinas hasta alcanzar temperaturas cercanas a 4 K. Para ello se utilizará helio supercrítico. La *Figura 1.12* muestra un detalle de la configuración de estos hilos superconductores y no-superconductores de cobre rodeando al canal central para el helio.



*Figura 1.12. Hilos superconductores y no superconductores rodean al canal central dispuesto para el helio [27].*

### 1.5.3.2 Cámara de vacío

Las reacciones de fusión en ITER se producirán en el interior de una cámara de vacío. Se trata de un contenedor de acero sellado herméticamente que actúa también como la primera barrera de contención de seguridad. Tiene forma toroidal y en su interior el plasma deberá moverse en espiral de forma continua sin tocar las paredes.

La cámara de vacío proporciona un entorno de ultra-alto vacío para el plasma, mejorando el blindaje radiactivo y la estabilidad del propio plasma. A su vez, actúa como una primera barrera de confinamiento y proporciona el soporte para los componentes internos de la cámara tales como la envoltura regeneradora y el divertor. El agua de refrigeración que circula a través de las paredes dobles de acero extraerá el calor generado. La cámara de vacío contendrá 44 aberturas o puertos (18 puertos superiores, 17 puertos ecuatoriales y 9 puertos inferiores) que proporcionarán acceso a las operaciones de control remoto, diagnóstico, calentamiento y sistemas de vacío.

Los módulos correspondientes a la envoltura regeneradora que revisten las superficies interiores de la cámara aportarán el blindaje necesario para los neutrones de alta energía producidos por las reacciones de fusión. Tal y como se detallará posteriormente, algunos de estos módulos también se emplearán para ensayar distintos dispositivos de regeneración de tritio. La cámara de vacío y el sistema magnético estarán contenidos completamente en una gran cámara de vacío denominada criostato.

La cámara de vacío de ITER tendrá un volumen interior de 1600 m<sup>3</sup> y proporcionará un campo experimental único con un volumen de plasma contenido en la zona central de la cámara de 840 m<sup>3</sup>, diez veces mayor que el volumen de plasma del tokamak más grande construido hasta la fecha. El diámetro exterior de la cámara es de 19,4 m, con 11,4 m de altura y un peso aproximado de 5200 t. La *Figura 1.13* muestra una imagen de la cámara de vacío.



*Figura 1.13. Cámara de vacío de acero que albergará las reacciones de fusión en su interior y que actúa como primera barrera de confinamiento de seguridad equipada con 44 puertos que permiten las operaciones de control remoto, diagnóstico, calentamiento y sistemas de vacío [27].*

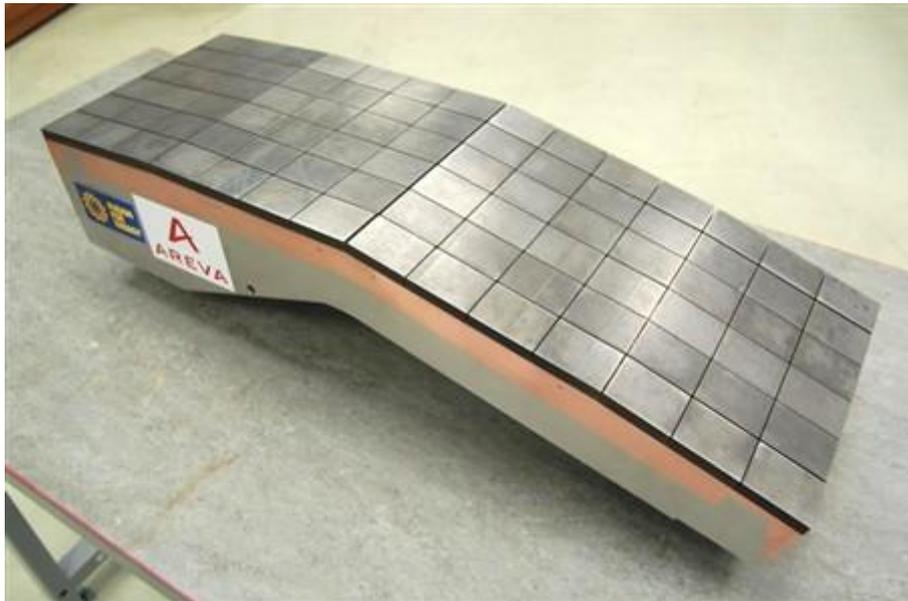
### 1.5.3.3 Envoltura

La envoltura la componen 440 módulos que cubrirán completamente las paredes interiores de la cámara de vacío. Estos módulos protegerán la estructura de acero y el sistema magnético de las cargas de calor y de los neutrones de alta energía producidos en las reacciones de fusión. Estos neutrones deben frenarse en la envoltura de forma que su energía cinética se transforme en calor que recogerán los refrigerantes. Los reactores de fusión usarán precisamente este sistema para generar electricidad.

Cada módulo de la envoltura regeneradora mide 1 m x 1,5 m y pesa hasta 4,6 t. Existen aproximadamente 180 variantes de los módulos en función de la posición que ocuparán en la cámara de vacío. Todos ellos tienen una primera pared separable que es la que estará enfrentada al plasma directamente y debe extraer la carga de calor del mismo. Además cada módulo dispone de un bloque de blindaje principal diseñado como blindaje neutrónico. Los módulos proporcionan adicionalmente conductos para los sistemas de diagnóstico y calentamiento de plasma.

La superficie correspondiente a la envoltura en ITER cubre un área de  $600 \text{ m}^2$  y es uno de los componentes críticos del reactor nuclear. Debido a sus propiedades físicas se ha seleccionado el berilio como material para cubrir la primera pared. El resto del módulo se fabricará de cobre de alta dureza y acero inoxidable.

ITER será el primer dispositivo de fusión que operará con una envoltura refrigerada de forma activa. El agua de refrigeración inyectada a 4 MPa y  $70 \text{ }^\circ\text{C}$  deberá extraer hasta 736 MW de potencia térmica. La *Figura 1.14* muestra un prototipo a escala 1/6 de la primera pared de un módulo de la envoltura.



*Figura 1.14. Modelo a escala 1/6 de un módulo de la primera pared de la envoltura de ITER [32].*

Durante las últimas fases de operación de ITER algunos módulos de la envoltura se reemplazarán por módulos especializados para ensayar materiales que forman parte de los diseños conceptuales de envoltura regeneradora de tritio. Tal y como se ha comentado anteriormente, los futuros reactores de fusión deben ser autosuficientes en tritio y los ensayos llevados a cabo en ITER deberán confirmar este grado de autoabastecimiento. En el apartado 1.6 se analizarán estos módulos más en detalle.

### 1.5.3.4 Divertor

Se trata de un elemento situado en la parte inferior de la cámara de vacío que deberá extraer el calor y el “polvo” generado por la reacción de fusión. Tiene la función de minimizar la contaminación del plasma y proteger las paredes de alrededor de las grandes cargas térmicas y neutrónicas que pueden producirse. En total habrá 54 módulos para ensamblar con una estructura en acero inoxidable y tres componentes que se enfrentarán al plasma: los blancos verticales interior y exterior y el domo (ver *Figura 1.15*). Cada uno de estos módulos del divertor alojará componentes de diagnóstico para el control, evaluación física y optimización del plasma. Cada módulo pesará 10 t y deberá ser reemplazado al menos una vez durante la vida útil de ITER mediante un sofisticado sistema de control remoto.



*Figura 1.15. Imagen parcial del divertor situado en la parte inferior de la cámara de vacío de ITER [27].*

Los blancos verticales interior y exterior se posicionan en la intersección de las líneas de campo magnético donde el bombardeo de partículas será realmente intenso en ITER. A medida que las partículas de alta energía desprendidas del plasma impacten contra los blancos verticales, se transformará su energía cinética en calor y ese calor se extraerá mediante refrigeración activa con agua. Se estima que el flujo de calor que deberán soportar estos blancos sea de  $10 \text{ MW/m}^2$  en estado estacionario, alcanzando los  $20 \text{ MW/m}^2$  durante los transitorios. Se ha seleccionado el wolframio, que tiene el punto de fusión más elevado entre todos los metales, como material que formará dicha armadura.

### 1.5.3.5 Criostato

La cámara de vacío y el sistema magnético de ITER estarán en el interior de una gran estructura de acero inoxidable de 16000 m<sup>3</sup> de volumen interno denominada criostato. Esta estructura deberá proporcionar el entorno de alto vacío y ultraenfriamiento necesarios.

Se trata de una estructura cilíndrica con prácticamente 30 m de diámetro y otros tantos de altura (ver *Figura 1.16*). El diámetro interno del propio criostato es de 28 m. Estas distancias se han determinado para permitir albergar en su interior los grandes elementos descritos anteriormente, en particular las dos bobinas poloidales más grandes del sistema. Se fabricará de acero inoxidable y pesará 3850 t.



*Figura 1.16. Imagen del criostato de ITER [27].*

El criostato constará de 23 aberturas que permitirán el acceso para mantenimiento y 200 aberturas adicionales, algunas de ellas de 4 m de longitud, que permitirán ubicar los sistemas de refrigeración, alimentadores de las bobinas, calentamiento auxiliar, diagnóstico y reposición de las secciones de las envolturas y del divertor que haya que sustituir. Entre el criostato y la cámara de vacío se colocarán fuelles de gran dimensión para permitir contracciones y expansiones térmicas de las estructuras durante su operación. La estructura deberá soportar una presión de vacío de  $1 \cdot 10^{-4}$  Pa en un volumen de bombeo de 8500 m<sup>3</sup>.

### 1.5.3.6 Sistemas auxiliares

Alrededor de la cámara de reacción central se montarán todos los sistemas que actuarán de forma simultánea para poder crear un plasma de  $1,5 \cdot 10^8$  °C. Los principales sistemas auxiliares se comentan a continuación.

#### – **Sistemas de regeneración de tritio**

El combustible de la reacción de fusión en ITER lo compondrán el tritio y el deuterio, dos isótopos del hidrógeno. El deuterio se puede extraer del agua de mar y puede considerarse casi ilimitado, pero el suministro de tritio de uso civil es limitado y se estima actualmente en aproximadamente 20 kg. Afortunadamente existe la posibilidad de producir tritio en el seno de un tokamak mediante la interacción de los neutrones que escapan del plasma con litio ubicado en la envoltura. Este concepto de regeneración de tritio constituye un paso fundamental para el funcionamiento de los futuros reactores de fusión a gran escala.

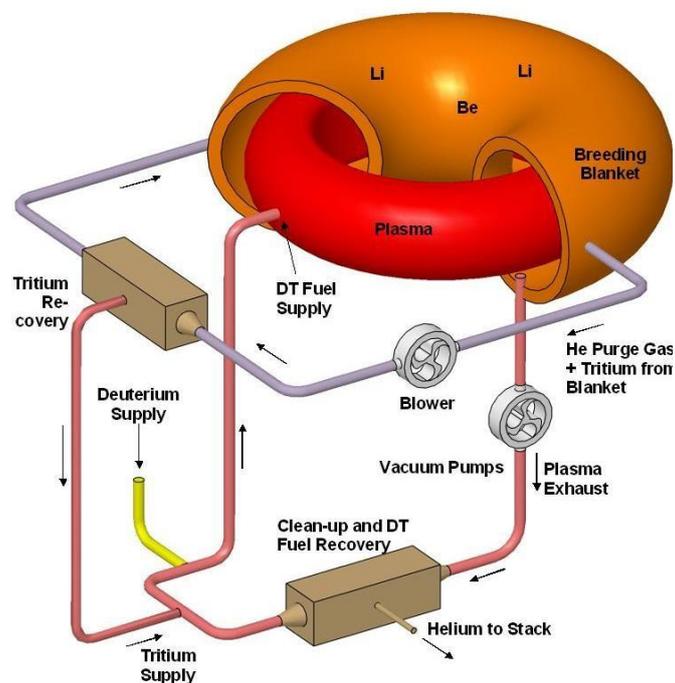
ITER dispondrá del tritio necesario para su vida estimada de 20 años, pero DEMO precisará de aproximadamente 300 g de tritio al día para producir 800 MW eléctricos. El éxito de los futuros reactores de fusión pasa necesariamente por la demostración de la viabilidad de la regeneración de tritio. En este sentido, ITER proporcionará una oportunidad única para ensayar diferentes diseños de envolturas regeneradoras (Test Blanket Modules, TBM) en un entorno real de fusión, tal y como se abordará en el siguiente apartado.

#### – **Ciclo de combustible**

Los combustibles empleados en ITER se procesarán en un ciclo cerrado. ITER será la primera máquina de fusión diseñada íntegramente para operar con deuterio y tritio. La puesta en marcha tendrá lugar en tres fases: operación con hidrógeno, operación con deuterio y finalmente operación con deuterio-tritio. En primer lugar, para que la reacción de fusión tenga lugar se deben extraer de la cámara de vacío todo el aire y todas las impurezas. A continuación, las bobinas magnéticas que ayudarán posteriormente a confinar y controlar el plasma se pondrán en marcha y mediante un sistema de inyección de gas se introducirá el combustible gaseoso en la cámara de vacío. Cuando esto ocurra se aplicará una corriente eléctrica al sistema para que el gas se ionice y forme un plasma.

Se han desarrollado unas bombas potentes expresamente para ITER que permiten la inyección de los combustibles en forma gaseosa al interior de la cámara de vacío. La potencia de dichas bombas es casi un orden de magnitud superior a las utilizadas en los tokamaks existentes en la actualidad.

La *Figura 1.17* muestra un esquema simplificado del lazo cerrado de combustible deuterio-tritio. El deuterio y el tritio almacenado se introducirán en la cámara de vacío, donde solo se consumirá un porcentaje muy pequeño de los mismos. El plasma agotado debe retirarse y procesarse mediante un sistema de separación isotópica que permita la reinyección de los combustibles de fusión en el lazo.



*Figura 1.17. Esquema del lazo cerrado de combustible de ITER [27].*

Además de este sistema principal de inyección de combustible existirá un sistema secundario que inyectará pellets al interior del reactor. Un extrusor perforará varios pellets helados milimétricos de deuterio-tritio que se propulsarán mediante una pistola de gas a una velocidad de hasta 3600 km/h para poder así llegar al núcleo del plasma de una forma suficientemente rápida y fría. Este sistema será la principal herramienta para control de la densidad del plasma así como para el control de los ELMs, que son estallidos energéticos que escapan del campo magnético que rodea al plasma provocando pérdidas de energía. El disparo de los pellets de combustible helado

en las zonas donde se precisan ha demostrado ser un método efectivo para el control de dichas interrupciones.

En cada momento habrá menos de 1 g de combustible de fusión en la cámara de vacío y el divertor permitirá el reciclado de cualquier combustible que no se haya consumido. Éste se extraerá de la cámara de vacío a través del divertor para separarse posteriormente del helio producido durante la reacción de fusión y reinyectarse en la cámara de vacío.

#### – CODAC

El sistema de control, acceso a datos y comunicación de ITER (CODAC, Control, Data Access and Communication) se puede considerar el cerebro y el sistema nervioso de ITER. Conectará físicamente todos los sistemas de planta mediante una red de ordenadores. Se trata de interconexiones entre más de 30 sistemas de planta que generarán e intercambiarán aproximadamente 1 000 000 de señales.

#### – Sistema de refrigeración de agua

ITER estará equipado con un sistema de refrigeración de agua que deberá gestionar el calor generado durante la operación del tokamak (ver *Figura 1.18*). Las superficies interiores de la cámara de vacío, primera pared y divertor, deben enfriarse aproximadamente hasta aproximadamente 240 °C a tan solo unos pocos metros de distancia del plasma que se encuentra a  $1,5 \cdot 10^8$  °C.

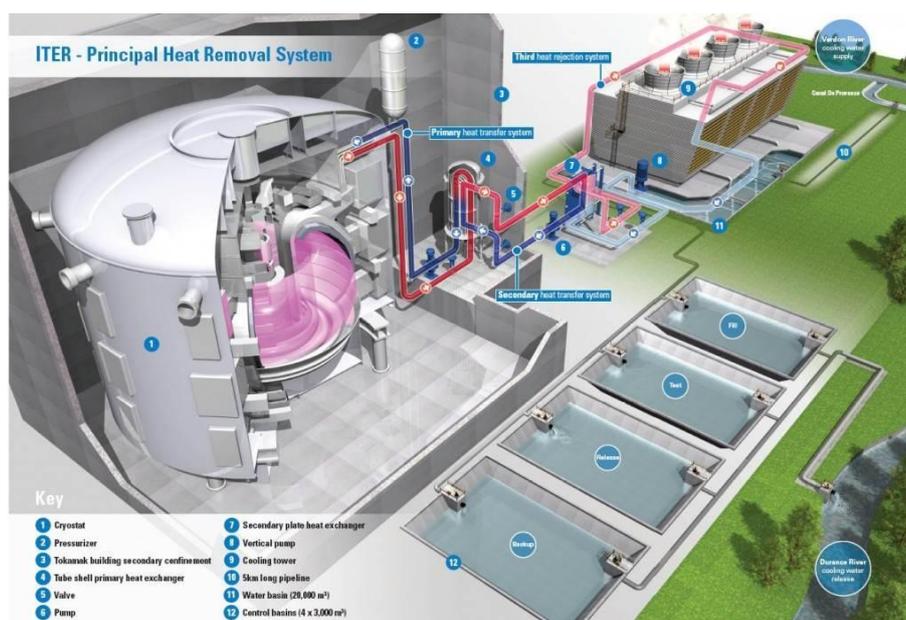


Figura 1.18. Disposición del sistema de refrigeración de agua de ITER [27].

### – **Sistemas criogénicos**

Se utilizará tecnología criogénica extensamente para crear y mantener condiciones de muy bajas temperaturas para los sistemas magnéticos, el bombeo de vacío y algunos sistemas de diagnóstico. Las bobinas de ITER se refrigerarán con helio supercrítico a 4 K ( $-269\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) para poder operar con los campos magnéticos necesarios que garanticen el confinamiento y la estabilidad del plasma. Las bobinas estarán en todo momento rodeadas por el criostato y por un escudo térmico refrigerado activamente con un flujo de helio a 80 K. Adicionalmente se colocarán grandes paneles de crioadsorción refrigerados por helio a 4 K para conseguir altas tasas de bombeo y los niveles de vacío requeridos.

### – **Sistemas de diagnóstico**

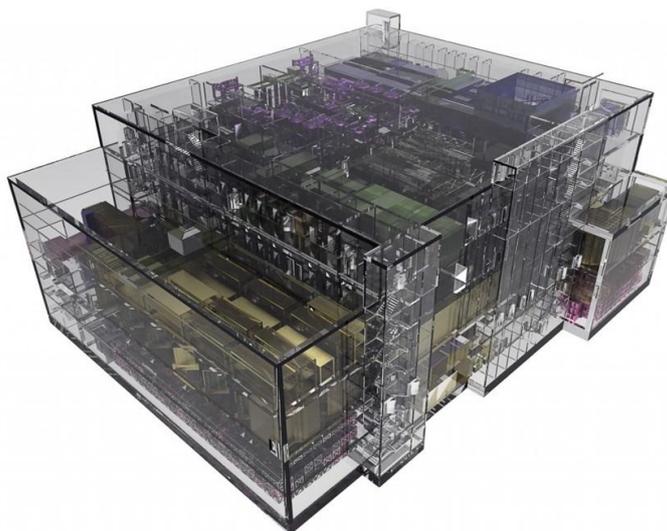
En tanto en cuanto ITER es una máquina experimental, se equipará con una serie de instrumentación para el diagnóstico que proporcione las medidas necesarias para controlar, evaluar y optimizar la actividad del plasma en ITER, de forma que permita un mejor conocimiento de la física del plasma. El sistema de diagnóstico tendrá que operar con precisión en un entorno realmente severo con altos niveles de flujo neutrónico no experimentado hasta la fecha.

### – **Sistema de vacío**

Con un volumen de bombeo  $1400\text{ m}^3$  en el caso de la cámara de vacío y de  $8500\text{ m}^3$  en el caso del criostato, el sistema de vacío será el mayor que se haya construido hasta la fecha. Dado que una vez que se encuentre en operación no se podrá acceder a la zona interior, se necesitarán las técnicas más sofisticadas para la monitorización y el mantenimiento del sistema de vacío. Se utilizarán bombas mecánicas y potentes bombas criogénicas para evacuar el aire de la cámara de vacío y del criostato. Teniendo en cuenta el volumen de ITER esta operación de bombeo llevará entre 24 y 48 horas.

### – **Celda caliente**

El complejo de celda caliente ayudará a la operación, mantenimiento y desmantelamiento de ITER. El complejo (ver *Figura 1.19*) está formado por tres edificios: el edificio de celda caliente, el edificio de residuos y el edificio de control de acceso del personal. Estos tres edificios proporcionan un ambiente seguro para el procesado, reparación o restauración, ensayo y eliminación de residuos de todos los componentes de ITER que se hayan activado debido a la exposición neutrónica.



*Figura 1.19. Todos los componentes activados por exposición neutrónica se procesarán, repararán o restaurarán y se analizarán en el complejo de celda caliente, una estructura de 200 000 m<sup>3</sup> y cinco niveles [27].*

Además, la instalación podrá realizar la extracción de tritio de los componentes y materiales tritiados de un área de operación segura, confinada y protegida que contendrá sistemas para medida de tritio y un sistema de destritiación para corrientes gaseosas que minimice las emisiones y los residuos. Todos los residuos se tratarán, encapsularán y se almacenarán de forma temporal hasta que se transfieran a las autoridades francesas.

– **Sistema eléctrico**

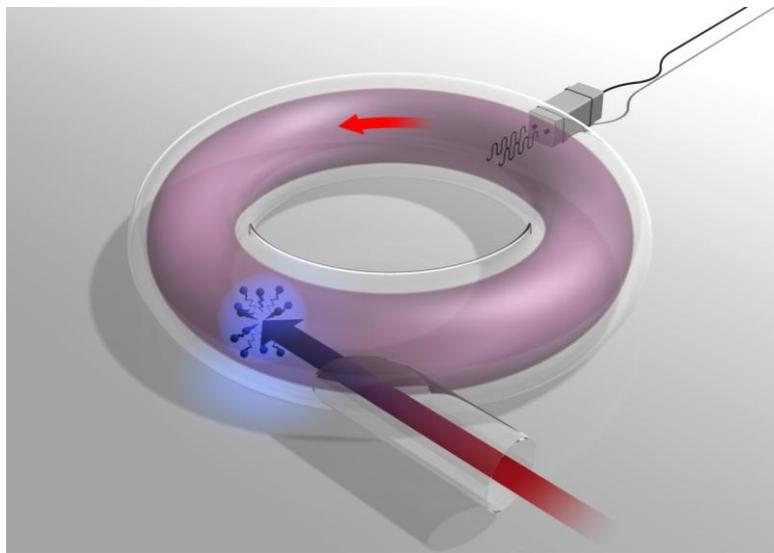
ITER requiere un sistema eléctrico capaz de proporcionar potencias eléctricas de entre 110 MW hasta 620 MW para períodos de tiempo de 30 s durante la operación con plasma. La potencia necesaria será suministrada a través de un circuito de 400 kV que ya suministra electricidad a las instalaciones cercanas de CEA (Commissariat à l'Énergie Atomique et aux Énergies Alternatives) en Cadarache y que contará con una extensión para unir ITER a dicha red.

– **Sistema de control remoto**

El control remoto tendrá un papel importante en ITER, ya que una vez comience la operación será imposible realizar cambios, inspecciones a través de conductos o reparaciones de ningún componente del tokamak en las áreas activadas si no es a través de control remoto. Se precisan, por tanto, técnicas de control remoto realmente fiables y robustas para manipular y cambiar componentes que pueden llegar a pesar 50 t.

### – Sistemas de calentamiento externo

Tal y como se ha comentado anteriormente, las temperaturas en el interior de ITER deberán alcanzar  $1,5 \cdot 10^8$  °C para que el gas alcance el estado de plasma y tenga lugar la reacción de fusión. El plasma caliente deberá mantenerse en estas temperaturas extremas de un modo controlado para poder extraer del mismo la energía. Para lograr este objetivo ITER utilizará tres fuentes externas de calentamiento que trabajarán conjuntamente para suministrar una potencia de calentamiento de 50 MW. Se trata de la inyección de haces neutros y de dos fuentes de ondas electromagnéticas de alta frecuencia (ver *Figura 1.20*).



*Figura 1.20. ITER calentará el plasma a través de tres sistemas de calentamiento externo: inyección de haces neutros y dos fuentes de ondas electromagnéticas de alta frecuencia [27].*

Se espera que en un momento determinado se pueda alcanzar la situación de plasma en condiciones de quemado, situación en la cual la energía de los núcleos de helio producidos en la reacción de fusión sea suficiente como para mantener la temperatura del plasma. En este caso la aportación externa de calor podría reducirse de forma drástica e incluso apagarse del todo. Un plasma en el que la mitad de la energía necesaria para conseguir la reacción de fusión se genere internamente constituye un paso fundamental para alcanzar el objetivo de generación eléctrica mediante fusión.

La **inyección de haces neutros** consiste en lanzar partículas con altas energías pero sin carga al seno del plasma, donde, por medio de colisiones, transferirán su energía a las partículas del propio plasma (ver *Figura 1.21*).

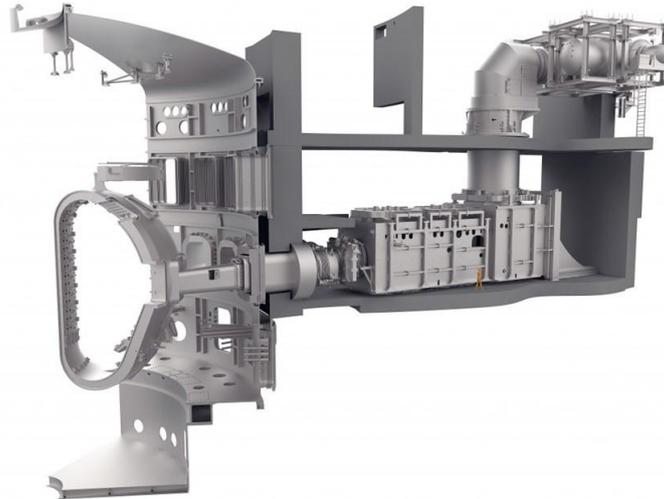


Figura 1.21. Vista esquemática de uno de los sistemas de inyección de haces neutros que calentará el plasma con la cámara de plasma situada a la izquierda [27].

El segundo método para el calentamiento del plasma consiste en un *ciclotrón de iones* que utiliza ondas de radio de diferentes frecuencias para proporcionar un calentamiento adicional al plasma. Se trata de un calentamiento en el cual la energía se transfiere a los iones en el plasma mediante un haz de radiación electromagnética con una frecuencia de entre 40 MHz y 55 MHz. Para ello se necesita un generador, líneas de transmisión y una antena. El generador produce las ondas de radiofrecuencia de alta potencia que se transmiten a través de la línea de transmisión a la antena ubicada en la cámara de vacío, que envía las ondas al seno del plasma (ver *Figura 1.22*).

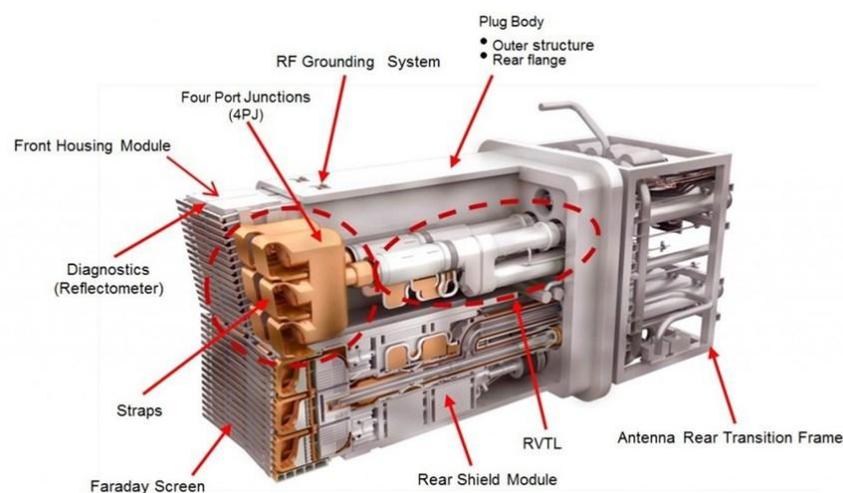


Figura 1.22. Cada una de las dos antenas de 45 t para el calentamiento a la frecuencia ciclotrónica de los iones proporcionarán 10 MW de potencia de calentamiento en ITER [27].

El calentamiento a la frecuencia de *resonancia electrón-ciclotrón* constituye el tercer método de calentamiento en ITER. Este sistema calentará los electrones del plasma por medio de un haz de radiación electromagnética de alta intensidad a una frecuencia de 170 GHz, que es precisamente la frecuencia de resonancia de los electrones. La energía absorbida por los electrones se transfiere a su vez a los iones mediante colisiones. Cada uno de los 24 girotrones de ITER (ver *Figura 1.23*) generará un haz de microondas mil veces más potente que un horno microondas doméstico y además estará capacitado para depositar el calor en puntos muy específicos del plasma para minimizar la generación de ciertas inestabilidades que tienden a enfriar el mismo. Tiene la ventaja de que el haz puede transmitirse a través del aire por lo que se simplifica el diseño y permite colocar la fuente lejos del plasma, lo que simplifica las tareas de mantenimiento. El diseño de ITER incluye el desarrollo de girotrones de 1 MW operando a 170 GHz durante pulsos de más de 500 s.



*Figura 1.23. Imagen de un girotrón en desarrollo para su funcionamiento en ITER [27].*

## 1.6 Envolturas regeneradoras a ensayar dentro del programa ITER TBM

Los reactores de fusión futuros deberán cumplir dos funciones fundamentales: asegurar la extracción de la energía generada por las reacciones de fusión para producción de electricidad (o bien otro uso industrial del calor, para producción de hidrógeno por ejemplo) y proporcionar todo el tritio necesario para mantener la reacción termonuclear durante la vida de la planta. Estas dos funciones se lograrán casi íntegramente en las envolturas regeneradoras, lo que convierte a estos dispositivos en elementos clave para un reactor de fusión. Las envolturas regeneradoras cubrirán más del 80 % de la superficie que rodea al plasma y sus lazos de refrigeración deberán recoger el 80-85 % de la energía térmica total generada en la planta [34].

Dada la importancia de estos elementos, durante los últimos 40 años se han propuesto a nivel internacional múltiples combinaciones de materiales y principios de operación en relación a los programas de envolturas regeneradoras [35]. Actualmente, ITER ha puesto en marcha un programa cuyo principal objetivo es proporcionar los primeros datos experimentales relacionados con la operación de envolturas regeneradoras en un entorno integrado de fusión nuclear. Se trata del programa ITER TBM. El éxito de dicho programa representa un paso crucial en el camino a DEMO para el desarrollo de los reactores de fusión comerciales. Dentro de dicho programa se prevé el ensayo de 6 modelos distintos de envolturas regeneradoras, llamadas TBMs en tres de los puertos ecuatoriales dispuestos en ITER. Los TBMs junto con los sistemas secundarios asociados a los mismos que incluyen sistemas de refrigeración y de extracción de tritio, constituyen el Test Blanket System (TBS) que se integrará en ITER para su ensayo [36].

La vía físicamente más sencilla para regenerar tritio es, tal y como se ha comentado anteriormente, a través de las reacciones nucleares de los neutrones generados en la reacción de fusión con litio. Por esta razón el litio y los compuestos de litio (básicamente sales fundidas de litio y aleaciones fundidas de litio) se presentan como los materiales a formar parte de las envolturas regeneradoras. Se debe tener en cuenta que estas envolturas regeneradoras deben combinar materiales estructurales de baja activación, un material multiplicador de neutrones, un refrigerante primario (o varios) y un material regenerador de tritio.

Así, el diseño de una envoltura regeneradora se basa en tres aspectos fundamentales [26]:

- protección radiológica,
- eficiencia térmica, y
- ratio de regeneración de tritio.

Las envolturas deben suponer un blindaje de la mayor parte de la radiación proveniente de los reactores de fusión y simultáneamente deben extraer la deposición de calor de los neutrones y la carga térmica de forma eficiente. Se deben seleccionar por tanto materiales estructurales de baja activación (RASM, Reduced Activation Structural Materials) y un refrigerante que sea compatible con los mismos. Adicionalmente, se debe conjugar la selección con un material multiplicador de neutrones para maximizar la regeneración de tritio y la extracción de calor. El parámetro más importante, sin embargo, es el material responsable de la regeneración de tritio que garantice la autosuficiencia del mismo. Para cumplir todos estos requisitos se han propuesto los siguientes materiales:

- Materiales regeneradores de tritio: cerámicas enriquecidas en  $^6\text{Li}$ , Li puro, aleación eutéctica Pb-Li y sales de Li.
- RASM: acero ferrítico-martensítico, aleación de V y carburos de silicio.
- Multiplicador de neutrones: Be.
- Refrigerante compatible: agua a presión, He presurizado, metal líquido a alta velocidad y sales de Li.

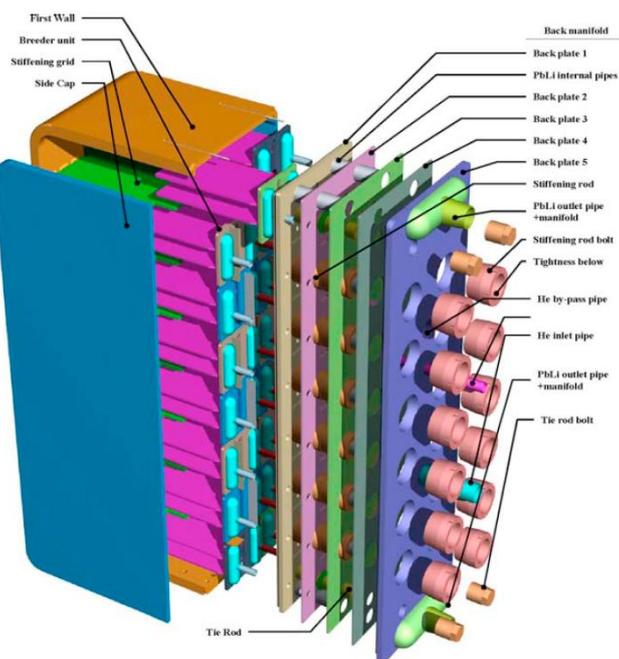
Existen cerca de 60 combinaciones distintas de los materiales mencionados pero, a día de hoy, hay argumentos técnicos suficientes como para reducir de entre todas estas combinaciones a no más de 10 las soluciones que realmente presentan una viabilidad tecnológica [37].

Las propuestas de TBMs se agrupan comúnmente en dos grandes bloques: diseños conceptuales de envolturas líquidas y diseños conceptuales de envolturas sólidas. El primer grupo emplea materiales regeneradores basados en metales líquidos con litio y el segundo utiliza como material regenerador materiales cerámicos con litio. Así, a día de hoy se consideran 6 TBS de forma independiente para poder ser integrados

en ITER y analizar su comportamiento en un entorno real de fusión termonuclear [36]. Las dimensiones típicas de cada TBM son las siguientes: 1,66 m (poloidal) x 48 cm (toroidal) x 50/70 cm (radial). El material estructural de todos los TBMs es un acero ferrítico/martensítico de baja activación (RAFM, Reduced Activation Ferritic/Martensitic). Se trata de un acero ferromagnético y tendrá, por tanto, un impacto en el campo magnético cercano al puerto ecuatorial correspondiente. Los conceptos basados en plomo-litio usan el metal líquido eutéctico Pb-16Li con una temperatura de fusión de 235 °C. Los conceptos basados en cerámicas usan lechos de bolas de  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  o  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ . Estos diseños de TBS requerirán probablemente modificaciones como consecuencia de los resultados de la I+D en el campo de las envolturas regeneradoras actualmente en curso.

### 1.6.1 Helium Cooled Lithium Lead (HCLL)

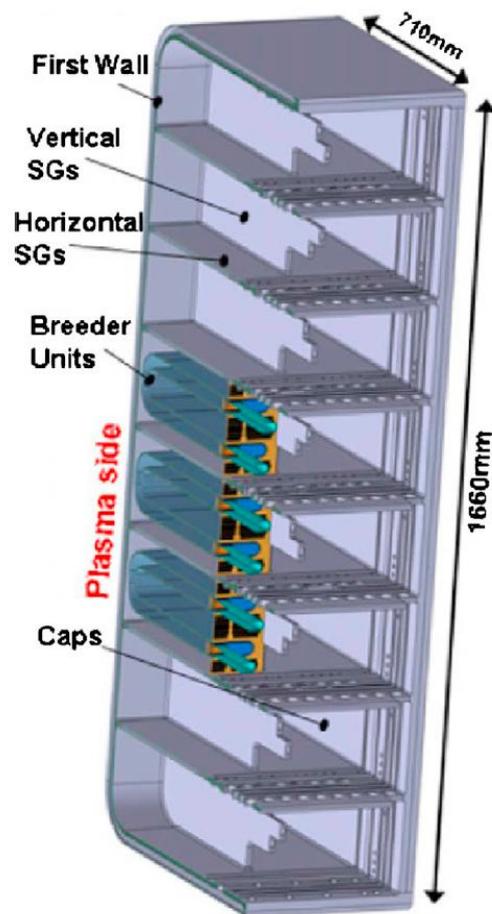
Se trata de una propuesta de la Unión Europea que usa el metal líquido Pb-16Li como elemento regenerador de tritio y multiplicador de neutrones y el acero Eurofer como material estructural. El Li está enriquecido en  $^6\text{Li}$  en un 90 %. El Pb-16Li fluye lentamente desde el TBM hasta la celda del puerto para extraer el tritio generado y enviarlo a la planta de tratamiento de tritio. Se refrigera mediante helio a una presión de 8 MPa con temperaturas de entrada/salida de 300 °C/500 °C. La *Figura 1.24* muestra una imagen esquemática del HCLL-TBM.



*Figura 1.24. Vista en despiece del HCLL-TBM [36].*

### 1.6.2 Helium Cooled Pebble Bed (HCPB)

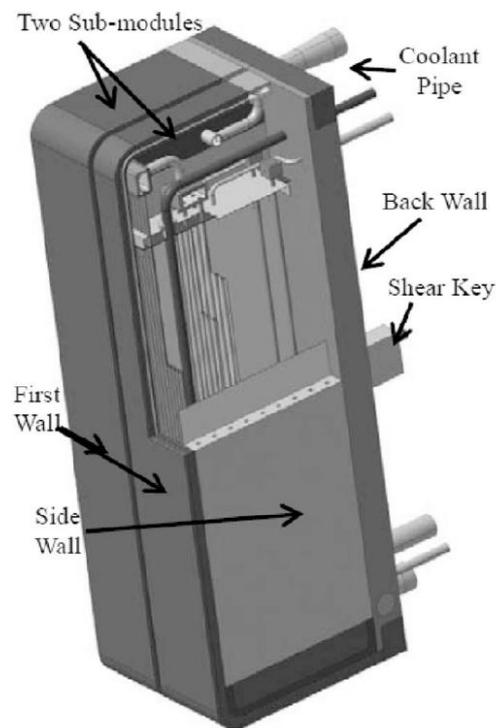
Se trata de otra propuesta de la Unión Europea que usa lechos de bolas de  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  o  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  como elemento regenerador de tritio, lechos de bolas de Be como multiplicador de neutrones y el acero Eurofer como material estructural. El Li está enriquecido en  ${}^6\text{Li}$  en un 30 % para el caso del  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  y en un 60 % para el caso del  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ . Las temperaturas máximas son de 920 °C en cerámica, 650 °C en Be y 550 °C para el acero. Se refrigera mediante helio a una presión de 8 MPa con temperaturas de entrada/salida de 300 °C/500 °C. La *Figura 1.25* muestra una imagen esquemática del HCPB-TBM.



*Figura 1.25. Vista interna del HCPB-TBM [36].*

### 1.6.3 Water Cooled Ceramic Breeder (WCCB)

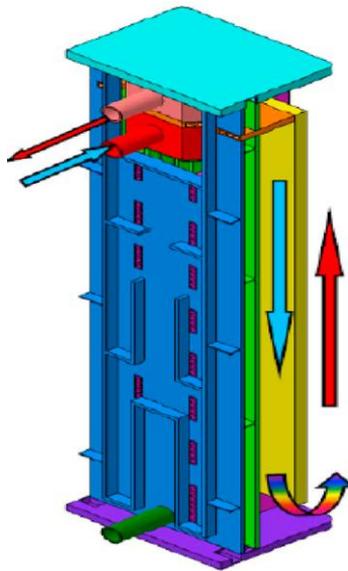
Se trata de una propuesta de Japón que usa lechos de bolas de  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  como elemento regenerador de tritio, lechos de bolas de Be como multiplicador de neutrones y el acero F82H como material estructural. El Li está enriquecido en  $^6\text{Li}$  en un 30 %. Las temperaturas máximas son de 900 °C en cerámica, 600 °C en Be y 550 °C para el acero. Se refrigera mediante agua en las condiciones de presurización del reactor. La *Figura 1.26* muestra una vista esquemática del WCCB-TBM.



*Figura 1.26.* Vista esquemática del WCCB-TBM [36].

#### 1.6.4 Dual Coolant Lithium Lead (DCLL)

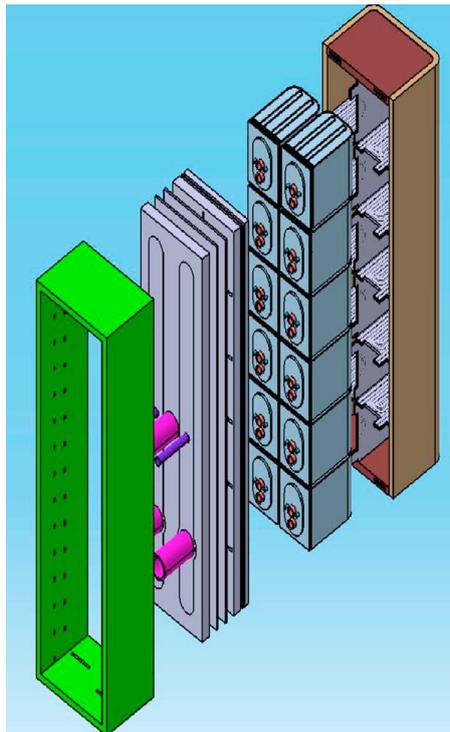
Se trata de una propuesta de los Estados Unidos de América en coordinación con la República de Corea que usa helio como refrigerante de la primera pared y de las estructuras, Pb-16Li como refrigerante secundario con temperaturas de entrada/salida de 460 °C/650 °C y el acero F82H como material estructural. El Pb-16Li actúa también como regenerador de tritio y multiplicador de neutrones. El litio se encuentra enriquecido en  ${}^6\text{Li}$  en un 90 %. El helio se encuentra a una presión de 8 MPa con temperaturas de entrada/salida de 300 °C/500 °C. La *Figura 1.27* muestra los detalles del movimiento de Pb-16Li por el interior del DCLL-TBM.



*Figura 1.27. Detalle del movimiento del Pb-16Li por el interior del DCLL-TBM [36].*

### 1.6.5 Helium Cooled Ceramic Breeder (HCCB)

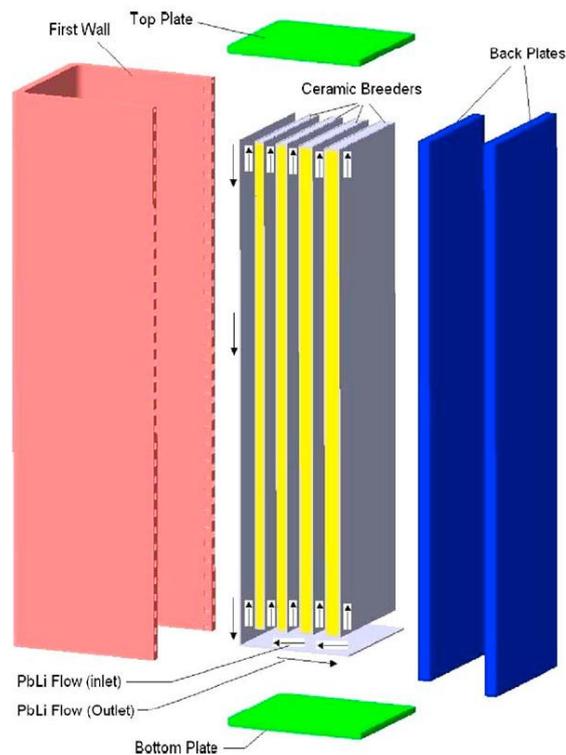
Se trata de una propuesta de la República Popular de China que usa lechos de bolas de  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  como elemento regenerador de tritio, lechos de bolas de Be como multiplicador de neutrones y un acero RAFM como material estructural. El Li está enriquecido en  ${}^6\text{Li}$  en un 80 %. Las temperaturas máximas son de 900 °C en cerámica, 600 °C en Be y 550 °C para el acero. La *Figura 1.28* muestra una imagen esquemática del HCCB-TBM.



*Figura 1.28.* Vista esquemática en despiece del HCCB-TBM [36].

### 1.6.6 Lithium Lead Ceramic Breeder (LLCB)

Se trata de una propuesta de la República de la India en colaboración con la Federación Rusa que combina las características de envoltura regeneradora líquida y sólida. De hecho, usa lechos de bolas de  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  y Pb-16Li como elemento regenerador de tritio y un acero RAFM como material estructural. El Li está enriquecido en  $^6\text{Li}$  en un 30 % - 60 % para el caso de los lechos y en un 90 % para el caso del Pb-16Li. Existen dos refrigerantes: el helio para la primera pared y la estructura externa a una presión de 8 MPa con temperaturas de entrada/salida de 300 °C/350 °C y el Pb-16Li como refrigerante para los lechos de bolas cerámicas con temperaturas de entrada y salida de 300 °C/480 °C. El Pb-16Li actúa también como un elemento regenerador de tritio y como multiplicador de neutrones. La *Figura 1.29* muestra una imagen esquemática del LLCB-TBM.



*Figura 1.29. Vista en despiece del LLCB-TBM [36].*

## 1.7 Objetivos y organización de la tesis

Para conseguir que la fusión nuclear por confinamiento magnético sea viable resulta completamente necesario que la vida útil y la disponibilidad de estos reactores sean suficientemente elevadas. Este objetivo sólo puede conseguirse si la elección de los materiales es correcta [38]. Cuando se realizan estudios de viabilidad de plantas de fusión como ITER o DEMO resulta fundamental cuantificar aspectos críticos como la seguridad de la instalación, la capacidad de regeneración de tritio, la economía de combustible o la estabilidad del plasma [18]. Evidentemente, todos estos aspectos vienen condicionados por la correcta selección de los materiales.

Los materiales que constituirán los diferentes componentes de las futuras plantas de fusión estarán sujetos a la interacción con los isótopos de hidrógeno. El conocimiento de esta interacción resulta clave desde el punto de vista de la seguridad, puesto que es fundamental limitar la fuga de tritio al ambiente que se puede producir por medio de mecanismos de transporte de los gases a través de dichos materiales. En el caso particular de los TBMs, la **interacción con los isótopos de hidrógeno condiciona la viabilidad de regeneración de tritio**. Se debe recoger el tritio generado y transportarlo adecuadamente sin que se produzcan pérdidas sustanciales por difusión y absorción en el seno de dichos materiales. La estabilidad del plasma también se ve condicionada por el transporte de gas en el seno de la primera pared.

Uno de los materiales estructurales que se utilizará extensivamente tanto en ITER como en DEMO es el **acero ferrítico-martensítico de baja activación neutrónica**. De hecho, tal y como se ha indicado en el apartado anterior, **constituye el material estructural de todos los TBMs propuestos para su ensayo en ITER**, por lo que resulta fundamental conocer los parámetros de transporte de isótopos de hidrógeno en dichos materiales. Deben conocerse, por tanto, los **flujos de permeación de los isótopos de hidrógeno a través de dichos aceros**.

En la presente tesis se ha analizado la permeabilidad del hidrógeno en diferentes aleaciones ferríticas con composiciones metalúrgicas controladas para poder analizar y cuantificar el efecto de dicha composición metalúrgica en la permeabilidad del hidrógeno. Para ello se ha empleado la técnica de permeación, una técnica clásica de evolución de gas. En todos los ensayos se ha utilizado hidrógeno (protio) de alta pureza,

siendo los resultados extrapolables para el deuterio y el tritio. Las muestras empleadas han permitido analizar la influencia de la presencia del C, del Cr y del P en la permeabilidad del hidrógeno. Además de analizar dicha influencia se han propuesto expresiones matemáticas para cuantificar la variación de la permeabilidad del hidrógeno en función del contenido de cada uno de los tres componentes analizados.

En lo referente a la organización de la tesis, tras este primer capítulo introductorio, el Capítulo 2 describe el proceso de fabricación y las características principales de las aleaciones ensayadas. A continuación, en el Capítulo 3 se detalla la técnica de permeación empleada y se describen los procesos que pueden tener lugar en la interacción de un gas con un material sólido. Además se desarrolla el modelo teórico de simulación empleado. En el Capítulo 4 se presentan los resultados experimentales obtenidos, se realiza un análisis de los mismos y se propone una cuantificación de la variación de la permeabilidad en función de la composición metalúrgica. Finalmente, el Capítulo 5 resume las conclusiones principales obtenidas durante el desarrollo de la tesis.

## CAPÍTULO 2. MATERIALES ENSAYADOS

Las 9 aleaciones férricas ensayadas se corresponden con las aleaciones adquiridas por EFDA (European Fusion Development Agreement) de acuerdo con el contrato EFDA-06-1901: “Procurement of Pure Fe Metal and Fe-based Alloys with Controlled Chemical Alloying Element Contents and Microstructure”. Dichas muestras se produjeron en los laboratorios de la Escuela Nacional Superior de Minas de Saint Etienne en Francia [39].

El objetivo de dicho contrato era disponer de metales y aleaciones con una alta restricción en las impurezas permitidas y unos requisitos estrictos en cuanto a microestructura. El metal puro y las aleaciones objeto de estas especificaciones fueron:

- (a) Fe
- (b) FeC
- (c) FeP
- (d) FeCP
- (e) Fe5Cr
- (f) Fe10Cr
- (g) Fe14Cr
- (h) Fe10CrC
- (i) Fe9CrC

El uso principal de estas aleaciones fue el estudio de los cambios microestructurales inducidos por la radiación debido a desplazamientos atómicos y por implantación de He e H para valorar la influencia del contenido de elementos importantes de las aleaciones tales como el C y el Cr o de impurezas como el P en dichos cambios microestructurales. En paralelo, dentro de este marco de investigación, diversos grupos europeos participando en programas de investigación con EFDA tuvieron la posibilidad de recibir ejemplares de dichas aleaciones para realizar medidas experimentales en sus laboratorios. Todos los estudios a realizar con estas aleaciones debían contribuir al programa de materiales de fusión para el modelizado de los efectos de la irradiación del acero ferrítico-martensítico de referencia Eurofer. Entre los

mencionados grupos de investigación europeos se encontraba el CIEMAT (Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas).

En este contexto, la Universidad del País Vasco (UPV/EHU), en colaboración con el CIEMAT, pudo llevar a cabo ensayos de permeación de hidrógeno en dichas muestras y, de esta forma, cuantificar el efecto de la composición metalúrgica en la permeabilidad de hidrógeno, objeto de esta tesis. Para ello participó activamente desde 2008 hasta 2014 en el proyecto EFDA MAT-REMEV (MATerials-Radiation Effects Modelling and Experimental Validation), posteriormente EFDA MAT-IREMEV (MATerials-Integrated Radiation Effects Modelling and Experimental Validation).

## 2.1 Requisitos de propiedades de las muestras

EFDA fijó contractualmente para la adquisición de las aleaciones unos estrictos requisitos. Los requisitos principales se detallan a continuación.

### 2.1.1. Composición química

En las siguientes tablas se muestran los requisitos de concentraciones en términos de masa de distintos elementos que deben verificar las 9 muestras, ya sea porcentualmente como en partes por millón (ppm).

Elementos metaloides	Elementos metálicos
C < 5 ppm	Al < 1 a 2 ppm
N < 5 ppm	Ti < 1 a 2 ppm
O < 5 ppm	Cr < 1 a 2 ppm
Si < 5 ppm	Ni < 1 a 2 ppm
S < 5 ppm	Mo < 1 a 2 ppm
P < 5 ppm	Mn < 1 a 2 ppm
As < 1 ppm	Cu < 5 ppm
Sn < 1 ppm	Co < 10 ppm
Sb < 1 ppm	

Tabla 2.1. Condiciones de concentraciones de elementos para la aleación (a) Fe [39].

Elementos metaloides	Elementos metálicos
40 ppm < C < 60 ppm	Al < 1 a 2 ppm
N < 5 ppm	Ti < 1 a 2 ppm
O < 5 ppm	Cr < 1 a 2 ppm
Si < 5 ppm	Ni < 1 a 2 ppm
S < 5 ppm	Mo < 1 a 2 ppm
P < 5 ppm	Mn < 1 a 2 ppm
As < 1 ppm	Cu < 5 ppm
Sn < 1 ppm	Co < 10 ppm
Sb < 1 ppm	

Tabla 2.2. Condiciones de concentraciones de elementos para la aleación (b) FeC [39].

Elementos metaloides	Elementos metálicos
50 ppm < P < 100 ppm	Al < 1 a 2 ppm
C < 5 ppm	Ti < 1 a 2 ppm
N < 5 ppm	Cr < 1 a 2 ppm
O < 5 ppm	Ni < 1 a 2 ppm
Si < 5 ppm	Mo < 1 a 2 ppm
S < 5 ppm	Mn < 1 a 2 ppm
As < 1 ppm	Cu < 5 ppm
Sn < 1 ppm	Co < 10 ppm
Sb < 1 ppm	

Tabla 2.3. Condiciones de concentraciones de elementos para la aleación  
(c) FeP [39].

Elementos metaloides	Elementos metálicos
40 ppm < C < 60 ppm	Al < 1 a 2 ppm
50 ppm < P < 100 ppm	Ti < 1 a 2 ppm
N < 5 ppm	Cr < 1 a 2 ppm
O < 5 ppm	Ni < 1 a 2 ppm
Si < 5 ppm	Mo < 1 a 2 ppm
S < 5 ppm	Mn < 1 a 2 ppm
As < 1 ppm	Cu < 5 ppm
Sn < 1 ppm	Co < 10 ppm
Sb < 1 ppm	

Tabla 2.4. Condiciones de concentraciones de elementos para la aleación  
(d) FeCP [39].

Además, la diferencia en contenido en P entre la aleación FeP y FeCP deberá ser inferior a 20 ppm.

Elementos metaloides	Elementos metálicos
C < 5 ppm	4,5 % < Cr < 5,5 %
N < 5 ppm	Al < 1 a 2 ppm
O < 5 ppm	Ti < 1 a 2 ppm
Si < 5 ppm	Ni < 1 a 2 ppm
S < 5 ppm	Mo < 1 a 2 ppm
P < 5 ppm	Mn < 1 a 2 ppm
As < 1 ppm	Cu < 5 ppm
Sn < 1 ppm	Co < 10 ppm
Sb < 1 ppm	

Tabla 2.5. Condiciones de concentraciones de elementos para la aleación  
(e) Fe5Cr [39].

Elementos metaloides	Elementos metálicos
C < 5 ppm	9,5 % < Cr < 10,5 %
N < 5 ppm	Al < 1 a 2 ppm
O < 5 ppm	Ti < 1 a 2 ppm
Si < 10 ppm	Ni < 1 a 2 ppm
S < 5 ppm	Mo < 1 a 2 ppm
P < 5 ppm	Mn < 1 a 2 ppm
As < 1 ppm	Cu < 5 ppm
Sn < 1 ppm	Co < 10 ppm
Sb < 1 ppm	

Tabla 2.6. Condiciones de concentraciones de elementos para la aleación  
(f) Fe10Cr [39].

Elementos metaloides	Elementos metálicos
C < 5 ppm	13,5 % < Cr < 14,5 %
N < 5 ppm	Al < 5 ppm
O < 5 ppm	Ti < 5 ppm
Si < 10 ppm	Ni < 5 ppm
S < 5 ppm	Mo < 5 ppm
P < 10 ppm	Mn < 5 ppm
As < 2 ppm	Cu < 5 ppm
Sn < 2 ppm	Co < 10 ppm
Sb < 2 ppm	

Tabla 2.7. Condiciones de concentraciones de elementos para la aleación  
(g) Fe14Cr [39].

Elementos metaloides	Elementos metálicos
0,07 % < C < 0,09 %	9,5 % < Cr < 10,5 %
N < 5 ppm	Al < 1 a 2 ppm
O < 5 ppm	Ti < 1 a 2 ppm
Si < 10 ppm	Ni < 1 a 2 ppm
S < 5 ppm	Mo < 1 a 2 ppm
P < 3 ppm	Mn < 1 a 2 ppm
As < 2 ppm	Cu < 5 ppm
Sn < 2 ppm	Co < 10 ppm
Sb < 2 ppm	

Tabla 2.8. Condiciones de concentraciones de elementos para la aleación  
(h) Fe10CrC [39].

Elementos metaloides	Elementos metálicos
0,07 % < C < 0,09 %	8,5 % < Cr < 9,5 %
N < 5 ppm	Al < 1 a 2 ppm
O < 5 ppm	Ti < 1 a 2 ppm
Si < 10 ppm	Ni < 1 a 2 ppm
S < 5 ppm	Mo < 1 a 2 ppm
P < 3 ppm	Mn < 1 a 2 ppm
As < 2 ppm	Cu < 5 ppm
Sn < 2 ppm	Co < 10 ppm
Sb < 2 ppm	

Tabla 2.9. Condiciones de concentraciones de elementos para la aleación  
(i) Fe9CrC [39].

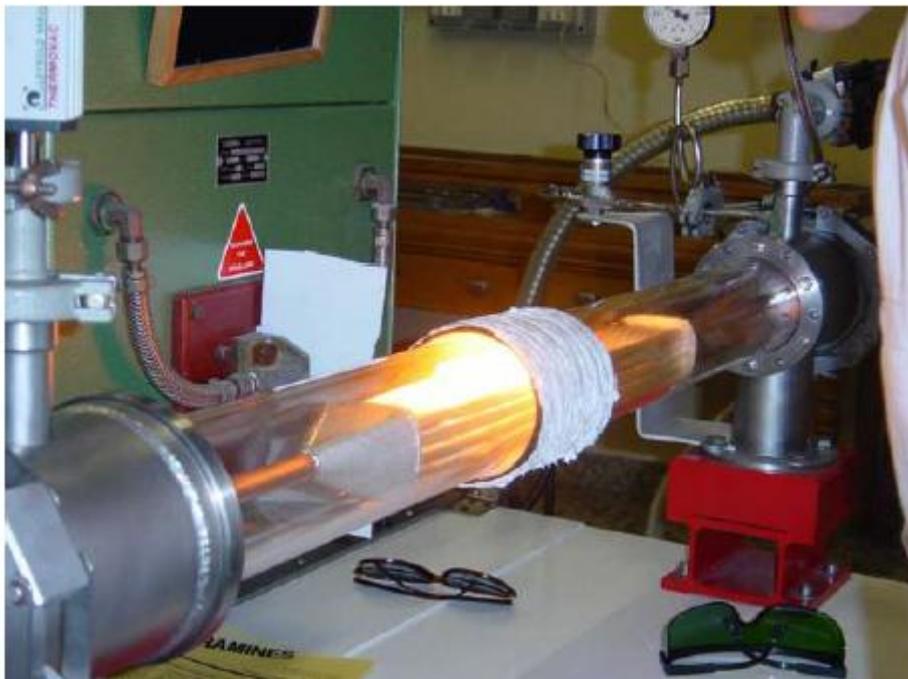
### 2.1.2. Condiciones metalúrgicas

Las primeras 7 aleaciones ((a) a (g)) deberán ser deformadas en caliente (hot-worked) y a continuación deformadas en frío (cold-worked) para, a continuación, someterlas a un tratamiento de recocido (annealing). Un estudio paramétrico del efecto del nivel de deformación en frío, la temperatura y el tiempo del tratamiento de recocido permitirá determinar los parámetros correspondientes a la microestructura de cada aleación. Así, se debe asegurar que las aleaciones obtenidas constan de una única fase de estructura cristalina de red cúbica centrada en el cuerpo (bcc) con un tamaño de grano de diámetro comprendido entre 50  $\mu\text{m}$  y 300  $\mu\text{m}$  y una densidad de dislocación por debajo de  $10^8 \text{ cm}^{-2}$ .

Las 2 últimas aleaciones ((h) e (i)) deberán tener condiciones correspondientes a un revenido de tipo martensítico que debe obtenerse mediante un tratamiento de calentamiento austenítico a  $940 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$  medido mediante termopar durante una hora y, a continuación, enfriamiento por aire y revenido a  $760 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$ , medido mediante termopar durante una hora y, finalmente, enfriamiento por aire.

## 2.2 Materiales de partida y preparación de las muestras

Se parte de una aleación de hierro “puro” que se funde por inducción en un crisol frío en atmósfera de alta pureza de hidrógeno y argón (ver *Figura 2.1*). Así, se consigue eliminar esencialmente carbón, oxígeno, azufre y nitrógeno. Este hierro purificado es el material base de partida para la preparación de las muestras. La *Tabla 2.10* muestra el análisis de elementos residuales de dicho material base de partida. Dicho análisis se llevó a cabo por una compañía independiente (Shiva Technology Europe) mediante GDMS (Glow Discharge Mass Spectrometry). Adicionalmente, en los propios laboratorios de Escuela Nacional Superior de Minas de Saint Etienne se analizaron específicamente los elementos C, S, O y N.



*Figura 2.1. Horno de fusión por inducción en crisol frío [39].*

Para la obtención del cromo se utiliza un proceso similar de purificación pero, en lugar de purificar cromo directamente, se trabaja con una aleación férrea que contiene 30 % de Cr en peso. Trabajar con cromo directamente puede resultar peligroso debido a su alta temperatura de fusión por lo que se utilizó la mencionada aleación cuyo punto de fusión es inferior. Las especificaciones de dicha aleación de partida una vez purificada, en los mismos términos descritos para la aleación del hierro puro, se muestran en la *Tabla 2.11*.

	wt ppm		wt ppm		wt ppm
Li	<0,001	Ga	0,09	Pr	<0,001
Be	<0,001	Ge	<0,05	Nd	<0,001
B	<0,005	As	0,02	Sm	<0,001
C	-	Se	<0,01	Eu	<0,001
N	-	Br	<0,01	Gd	<0,001
O	-	Rb	<0,005	Td	<0,001
S	0,02	Sr	0,05	Dy	<0,001
Na	<0,005	Y	<0,001	Ho	<0,001
Mg	<0,001	Zr	<0,05	Er	<0,001
Al	0,25	Nb	<0,2	Tm	<0,001
Si	2,5	Mo	0,37	Yb	<0,001
P	0,03	Ru	<0,005	Lu	<0,001
F	<0,05	Rh	<0,005	Hf	0,008
Cl	<0,01	Pd	<0,005	W	0,06
K	<0,01	Ag	0,02	Re	<0,005
Ca	<0,05	Cd	<0,05	Os	<0,005
Sc	<0,001	In	<0,005	Ir	<0,005
Ti	0,05	Sn	0,02	Pt	<0,05
V	<0,005	Sb	<0,01	Au	<0,05
Cr	0,03	Te	<0,005	Hg	<0,05
Mn	0,06	I	<0,005	Tl	<0,005
Co	<0,005	Cs	<0,001	Pb	<0,005
Ni	0,05	Ba	<0,005	Bi	<0,005
Cu	0,02	La	<0,001	Th	<0,001
Zn	0,01	Ce	<0,001	U	<0,001

	C	S	O	N
wt ppm	4.3	1.3	4	3.6

*Tabla 2.10. Análisis de elementos residuales del material base de partida (Fe puro) mediante GDMS llevado a cabo por Shiva Technology Europe y complementado para C, S, O y N en los laboratorios de Escuela Nacional Superior de Minas de Saint Etienne [39].*

	wt ppm		wt ppm		wt ppm
Li	< 0.001	As	0,22	Tb	< 0.005
Be	< 0.001	Se	< 0.01	Dy	< 0.005
B	< 0.005	Br	< 0.05	Ho	< 0.005
C	-	Rb	< 0.005	Er	< 0.005
N	-	Sr	< 0.5	Tm	< 0.005
O	-	Y	< 0.5	Yb	< 0.005
F	< 0.05	Zr	< 0.05	Lu	< 0.005
Na	< 0.01	Nb	< 50	Hf	< 0.005
Mg	< 0.005	Mo	< 0.5	Ta	< 1
Al	2,7	Ru	< 0.01	W	< 0.05
Si	20	Rh	< 0.01	Re	< 0.005
P	15	Pd	< 0.5	Os	< 0.005
S	11	Ag	< 0.05	Ir	< 0.005
Cl	< 0.01	Cd	< 0.05	Pt	< 0.05
K	< 0.05	In	< 0.05	Au	< 0.05
Ca	< 0.01	Sn	4,8	Hg	< 0.05
Sc	0,02	Sb	< 0.05	Tl	< 0.005
Ti	3,3	Te	< 0.05	Pb	< 0.005
V	1,2	I	< 0.05	Bi	< 0.005
Cr	Matrix	Cs	< 0.01	Th	< 0.001
Mn	4,5	Ba	< 0.01	U	< 0.001
Fe	Matrix	La	< 0.005		
Co	22	Ce	< 0.005		
Ni	9,0	Pr	< 0.005		
Cu	4,3	Nd	< 0.005		
Zn	0,50	Sm	< 0.005		
Ga	2,7	Eu	< 0.005		
Ge	< 0.05	Gd	< 0.005		

	C	S	O	N
wt ppm	8	3	5.5	11

*Tabla 2.11. Análisis de elementos residuales del material base de partida (Fe30%Cr) una vez purificado mediante GDMS llevado a cabo por Shiva Technology Europe y complementado para C, S, O y N en los laboratorios de Escuela Nacional Superior de Minas de Saint Etienne [39].*

Resulta importante recalcar que la fusión en crisol frío en atmósferas de gases de alta pureza ayuda a decrementar las impurezas metaloides (C, S, O, N) que la preparación metalúrgica no puede eliminar. Los niveles de elementos metálicos no varían durante esta operación pero, bajo ciertas condiciones, los niveles de Si y P pueden disminuir. Así, este proceso de purificación no modifica significativamente los niveles de impurezas metálicas tales como Ni, Cu, Co, Mn, etc.

Con estos materiales de partida se prepararon los lingotes en el mismo horno de inducción en crisol frío en atmósfera de argón puro para asegurar que no hubiera contaminación alguna en esta fase de preparación. El mayor problema resultó ser la homogeneización de las aleaciones que se llevó a cabo mediante corte del lingote solidificado, mezcla de las piezas obtenidas y nueva fusión. Este proceso se repitió varias veces dependiendo de la complejidad de la aleación a obtener. Tras el mencionado proceso de corte con una sierra específica, tanto el metal como todos los aparatos implicados se lavaron rigurosamente antes de cada nuevo ciclo de fusión.

Una de las operaciones más complicadas fue la introducción de pequeñas cantidades de elementos volátiles como el fósforo. Este proceso se llevó a cabo realizando un pequeño taladro en el lingote y depositando en su interior el polvo para sellar de nuevo el taladro con un tapón de metal puro antes de repetir un nuevo proceso de fusión. Todo este proceso se llevó a cabo en una caja de guantes en atmósfera de argón.

### 2.3 Producción y características de las aleaciones finales

El control de las aleaciones finales se llevó a cabo en los servicios propios de química analítica de los laboratorios de la Escuela Nacional Superior de Minas de Saint Etienne:

- Análisis sistemático del contenido residual de C, S, O y N en cada uno de los lotes para detectar posibles problemas en la preparación.
- Análisis de los elementos añadidos: C, P, Cr.

Las técnicas empleadas fueron las siguientes:

- Espectrometría de emisión óptica de descarga electrostática (Jobin-Ivon JY50)
- Espectrometría de absorción atómica (Perkin Elmer AAnalyst 200)
- Espectrometría de absorción molecular (Perkin Elmer Lambda 2)
- Fusión-oxidación para C y S (Leco CS444LS)
- Fusión-reducción para O y N (Leco TC436)

A pesar de que todo el proceso se lleva a cabo por especialistas del laboratorio químico, los contaminantes pueden aparecer en cualquier etapa del proceso: al manipular y limpiar los materiales de partida, durante la fusión, durante el forjado o durante el tratamiento térmico. La fusión y la solidificación se producen en un crisol frío de plata en atmósfera de gas puro, por lo que no hay contacto entre el metal fundido y cualquier otro contaminante. Sin embargo, tal y como se ha comentado anteriormente, se miden de forma sistemática los contenidos residuales de C, S, O y N para detectar posibles problemas durante todo el proceso.

Una vez en estado sólido, el metal puede contaminarse con la atmósfera y el carbono o el azufre de aceites o de huellas dactilares. Por ello los técnicos trabajan con guantes y antes del forjado se lava el martillo mecánico con acetona para no tener rastro de ningún aceite en contacto con el metal caliente como consecuencia de alguna fuga. De entre los gases de la atmósfera el más reactivo es el oxígeno ya que el nitrógeno no reacciona en las condiciones de trabajo. Durante el forjado y al finalizar los tratamientos

térmicos el metal está en contacto con aire, por lo que siempre existe oxidación. Tras el forjado la muestra se limpia con acetona y ataque ácido, antes del tratamiento térmico o antes de una nueva etapa de preparación. La oxidación no resulta tan importante dado que se limita a un periodo de tiempo corto y debido a que la difusión del oxígeno en metal sólido es lenta. Sin embargo, la descarburación se acelera en contacto con el aire, por lo que todos los procesos térmicos se llevan a cabo en atmósfera de argón puro.

### 2.3.1. Deformación en caliente

La deformación en caliente se lleva a cabo mediante forjado con martillo mecánico (ver *Figura 2.2*) en barras hexagonales de diámetro 20 mm. Las temperaturas de forjado fueron 1000 °C para las aleaciones que no tenían Cr ((a) a (d)) y 1150 °C para las que contenían Cr ((e) a (i)).



*Figura 2.2. Forjado de una barra de hierro [39].*

Los lingotes se calientan en un horno de inducción de laboratorio a la temperatura indicada para cada una de las aleaciones, siempre en atmósfera de argón para evitar oxidación. El forjado se lleva a cabo en varias secuencias con calentamientos intermedios, dependiendo de las dimensiones iniciales y finales de los lingotes y de la dureza de la aleación. El tiempo de contacto entre la aleación y el aire durante el forjado es corto, siempre inferior a 1 minuto. Los calentamientos intermedios entre las secuencias de forjado se producen siempre en atmósfera de argón. A pesar de ello, dependiendo de la composición, se puede observar una ligera oxidación superficial y puede producirse descarburación. Con objeto de cuantificar dicha descarburación se preparó una aleación FeC con 100 ppm de C y se analizó el contenido en C de láminas obtenidas por mecanizado tras el forjado en caliente y tras el tratamiento térmico a 750 °C durante 1 h en atmósfera de argón. Se midió el contenido de C de cada capa mecanizada en función del radio y se llegó a la siguiente conclusión: para las aleaciones FeC y FeCP únicamente se produciría una pequeña descarburación de aproximadamente 10 ppm de C en la superficie hasta una profundidad de 0,5 mm. Para las aleaciones con Cr este problema desaparece ya que el Cr protege la superficie creando una capa fina de óxido que previene la descarburación.

### 2.3.2. Análisis químico tras deformación en caliente

La *Tabla 2.12* muestra el análisis químico de las muestras tras la deformación en caliente. No resulta sorprendente encontrar los mismos contenidos de P en las muestras (c) y (d), o el mismo contenido de Cr en las muestra (f) y (h), ya que en cada caso se han preparado a partir de la misma “aleación madre”. Además, los valores inferiores a 5 ppm mostrados en dicha tabla se dan como orden de magnitud mientras que los valores comprendidos entre 5 ppm y 10 ppm pueden considerarse con una incertidumbre de  $\pm 3$  ppm. Por otra parte, el alto valor del oxígeno (15 ppm) para la aleación (c) FeP se debió al fósforo que siempre contiene una pequeña cantidad de agua. Para disminuir dicho valor se llevó a cabo una nueva fusión en atmósfera de gas argón-hidrógeno de alta pureza, obteniendo una concentración final de O indicada en la propia tabla de 5 ppm.

Aleación	C	S	O	N	P	Cr
	wt ppm	wt ppm	wt ppm	wt ppm	wt ppm	wt ppm / wt %
(a) Fe	3	2	5	2	< 5	< 2 ppm
(b) FeC	50	2	6 3	1	< 5	< 2 ppm
(c) FeP	4 5	3 4	15 5	2 1	86-92 89	< 2 ppm
(d) FeCP	50	1	4	2	88	< 2 ppm
(e) Fe5Cr	3	3	6 4	3	< 5	5,40 %
(f) Fe10Cr	4	6	5 3	3	< 5	10,10 %
(g) Fe14Cr	4	6	7 4	5	< 10	14,25 %
(h) Fe10CrC	760	5	4 2	2	< 5	10,10 %
(i) Fe9CrC	858	4	8 3	2	< 5	8,80 %

*Tabla 2.12. Análisis químico de las aleaciones tras la deformación en caliente [39].*

Conviene realizar unos comentarios al respecto de este análisis químico:

- En el caso del Fe, podría sorprender encontrar diferencias en las cantidades de C, S, O y N con respecto a la aleación de Fe puro de partida (ver *Tabla 2.10*). Se debe tener en cuenta en este caso que el metal ha sido fundido para hacer un nuevo lingote y que, en cualquier caso, las diferencias no son significativas. A nivel de medidas en ppm en peso, una dispersión de  $\pm 2$  ppm es habitual en series de 2 a 5 análisis químicos. Únicamente al realizar series largas de medidas se puede obtener una precisión estadística mejor.
- El valor de 0,02 ppm para el azufre de la aleación de Fe puro de partida (ver *Tabla 2.10*) fue medido por Shiva Technology Europe mediante análisis por GDMS, un método muy sensible. En el laboratorio de la Escuela Nacional Superior de Minas de Saint Etienne se usa un método de oxidación por fusión cuyo límite de detección es aproximadamente 1 ppm, dependiendo del elemento y de la matriz. En este sentido, la preparación de la muestra antes del análisis resulta crucial y no existen métodos estándar a estos niveles.
- En el caso del Fe, se consideran los mismos comentarios para, por ejemplo, el P o el Cr, para los cuales el método convencional no es capaz de dar valores por debajo de unos pocos ppm. De ahí se entienden los límites fijados en las especificaciones iniciales de EFDA (ver *Tablas 2.1-2.9*) y las concentraciones obtenidas por los métodos convencionales (ver *Tabla 2.12*),  $< 5$  ppm y  $< 2$  ppm, para P y Cr respectivamente. Estos valores no contradicen los valores obtenidos para el Fe puro de partida mediante GDMS, pues estos son 0,03 ppm en ambos casos (ver *Tabla 2.10*).
- En el caso del oxígeno la dispersión se debe a la preparación de las muestras para su análisis. Los valores mostrados en la *Tabla 2.12* dan valores para dos análisis distintos. El primer análisis (valores en azul) se preparó mediante molido y picado, mientras que en el segundo (valores en negro) se utilizó una sierra y molienda superficial. Los valores del oxígeno del segundo análisis son inferiores debido a su menor contaminación superficial y son los que deben ser tenidos en cuenta.

### 2.3.3. Estudio de recristalización

El principio general es buscar la mejor deformación junto con la temperatura óptima de recocido para obtener lo siguiente:

- Las dimensiones finales deseadas de las barras.
- El menor tamaño de grano recristalizado posible, que depende de la ratio de deformación en frío (diámetros inicial y final de la barra) y de la temperatura de recocido.
- La menor capa de descarburación posible.

Tras el forjado en caliente uno de los extremos de cada barra hexagonal se forja en frío con una máquina de estampación, pasando de un diámetro de 20 mm a un diámetro de 11 mm. A continuación estas barras se cortan y se tratan en un horno a una temperatura desde 650 °C a 850 °C durante 1 h en atmósfera de argón para finalmente ser enfriadas en aire.

Con objeto de identificar la situación en la que se lograba la menor dureza, se llevaron a cabo medidas de dureza Vickers (HV/1 kg) antes y después del forjado en frío y tras el recocido a diferentes temperaturas con las primeras 7 aleaciones ((a) a (g)). Los resultados se muestran en la *Figura 2.3* y en la *Tabla 2.13*. Se observa que, en general, al final del proceso la dureza disminuye a valores cercanos a los medidos tras la solidificación posterior a la deformación en caliente. Esta situación debiera corresponderse con la mínima densidad de dislocación.

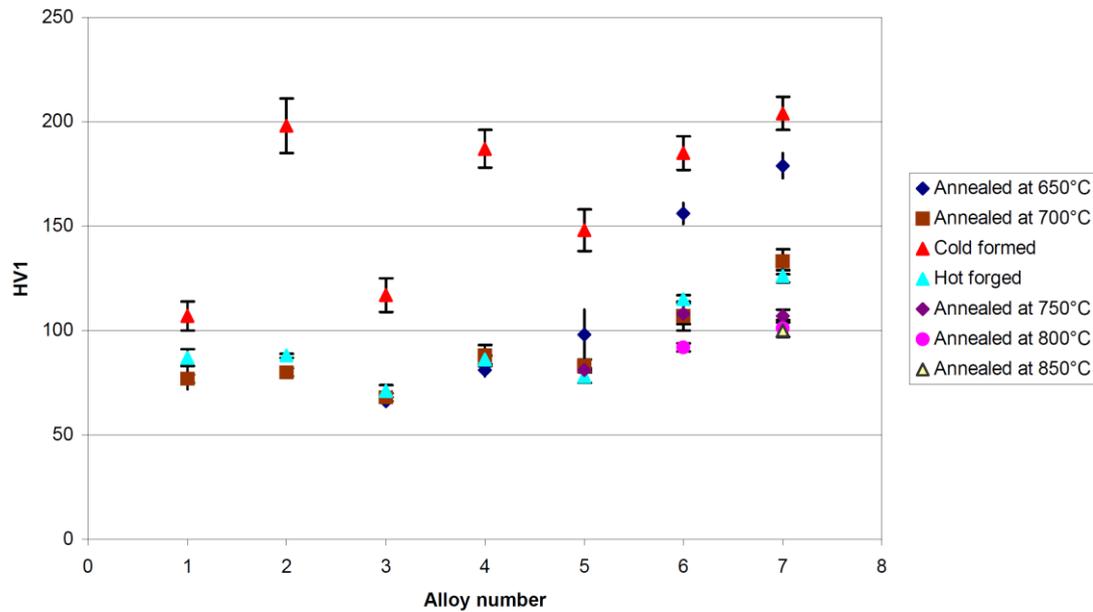


Figura 2.3. Dureza Vickers de las aleaciones tras la deformación en caliente y en frío, seguidas de tratamientos térmicos a diferentes temperaturas [39].

Aleación	Dureza / Recocido	Tamaño de grano medio	Dimensión de grano mínima y máxima
	HV1 / °C	$\mu\text{m}$	$\mu\text{m}$
(a) Fe	75 / 700	183	4 / 650
(b) FeC	80 / 700	265	5 / 786
(c) FeP	68 / 700	Centro, 55	2 / 227
		Cerca de superficie, 118	2 / 475
(d) FeCP	88 / 700	Centro, 76-107	2 / 287
		Cerca de superficie, 139	2 / 374
(e) Fe5Cr	80 / 750	68	2 / 170
(f) Fe10Cr	92 / 800	82	3 / 259
(g) Fe14Cr	100 / 850	141	2 / 352
(h) Fe10CrC	N/A	N/A	N/A
(i) Fe9CrC	N/A	N/A	N/A

Tabla 2.13. Tamaño de grano en las mejores condiciones de recristalización de los ensayos y su correspondiente dureza Vickers [39].

Tal y como se observa en la *Figura 2.3*, las durezas tras el forjado en caliente (triángulos azules) son muy similares para las primeras 5 aleaciones ((a) a (e)) y algo superiores para las dos aleaciones con mayor contenido en Cr ((f) y (g)). Las durezas tras la deformación en frío (triángulos rojos) no aumentan excesivamente para las aleaciones (a) Fe y (c) FeP pero sí lo hacen para el resto de las aleaciones. Tras la deformación en frío las aleaciones que tienen 50 ppm de C ((b) y (d)) muestran durezas tan elevadas como las que contienen 10 % y 14 % de Cr ((f) y (g)). En cualquier caso, tal y como se indica en la *Tabla 2.13*, tras el recocido final a las diferentes temperaturas, el valor de la dureza es tan bajo como tras el forjado en caliente o incluso inferior para el caso de las muestras que contienen 10 % y 14 % de Cr ((f) y (g)).

Para complementar los estudios de dureza se llevaron a cabo observaciones con microscopio óptico de las muestras finales tras ser pulidas y atacadas químicamente con Nital 5 % (solución de alcohol etílico y ácido nítrico). Así, se observaron y midieron la forma y el tamaño de los granos de acuerdo con el estándar ASTM E112-96. Los tamaños de grano correspondientes a la situación de “dureza mínima” se muestran en la *Tabla 2.13*. La *Figura 2.4* muestra las imágenes obtenidas para las aleaciones sin Cr y la *Figura 2.5* para las tres aleaciones con 5 %, 10% y 14 % de Cr.

Para el caso de las aleaciones que contienen P (FeP y FeCP) se ha observado que el valor medio del tamaño de grano es mayor cerca de la superficie que en el centro. No se ha identificado un mecanismo para explicar este comportamiento. En cualquier caso se debe descartar una disminución del contenido en P cerca de la superficie dado que el P supone un átomo sustitucional con un mecanismo de difusión controlado por vacantes relativamente lento.

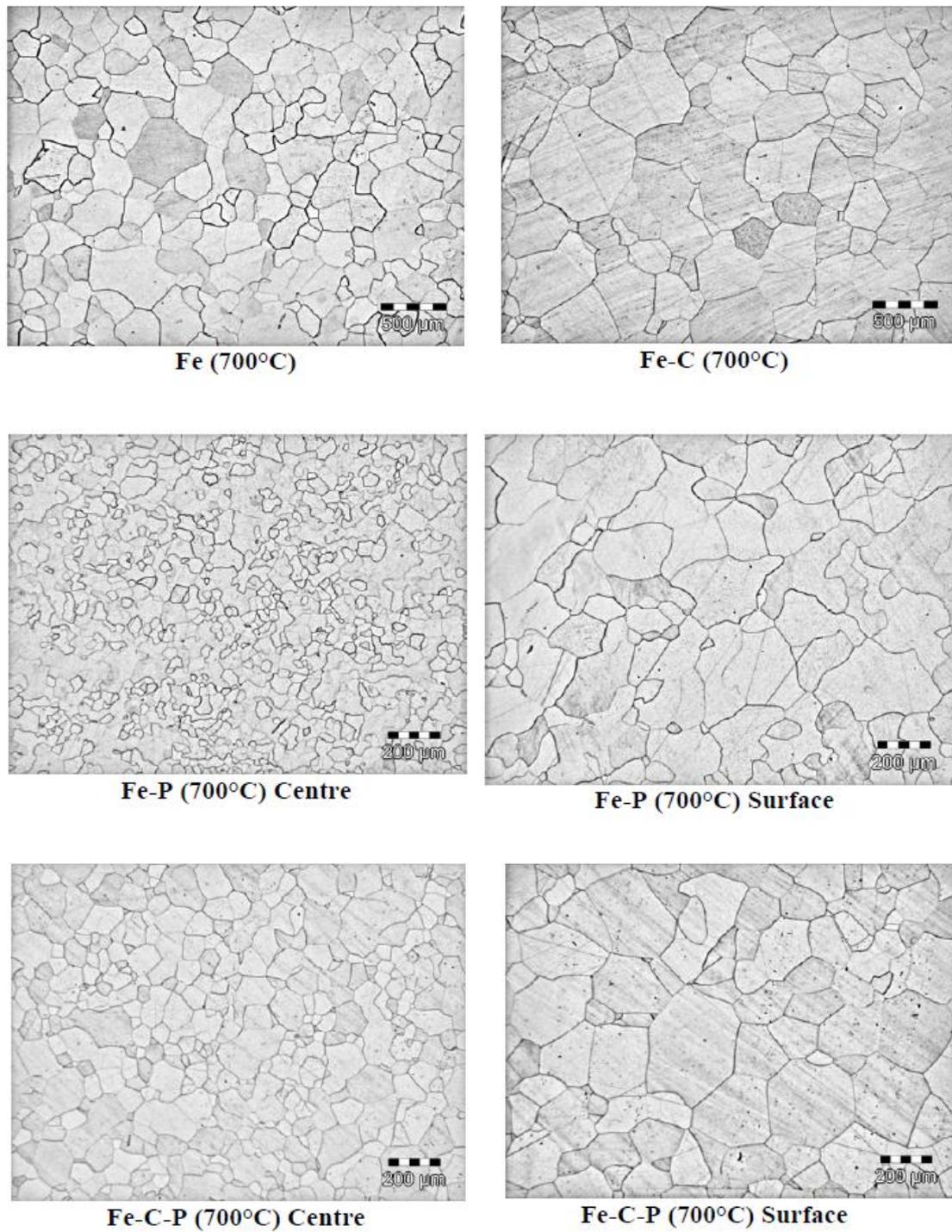
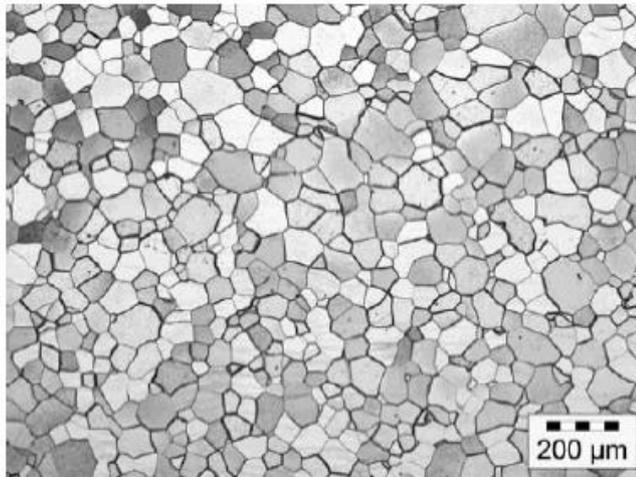
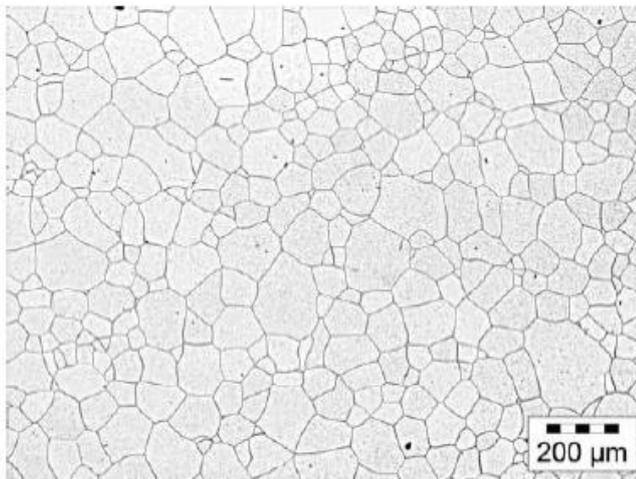
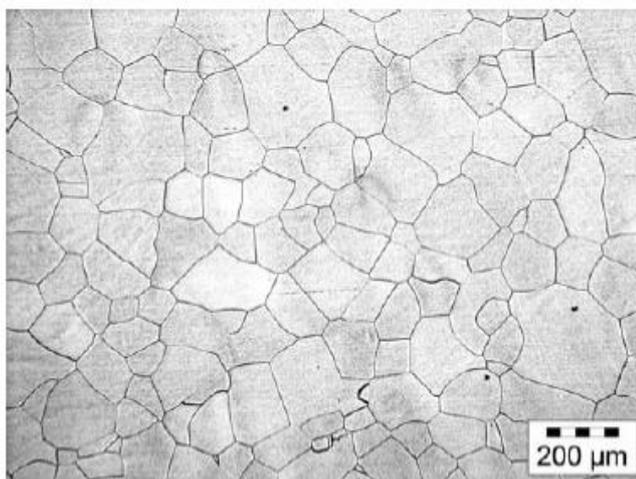


Figura 2.4. Micrografías ópticas de las aleaciones Fe, FeC, FeP y FeCP [39].

**Fe-5%Cr (750°C)****Fe-10%Cr (800°C)****Fe-14%Cr (850°C)**

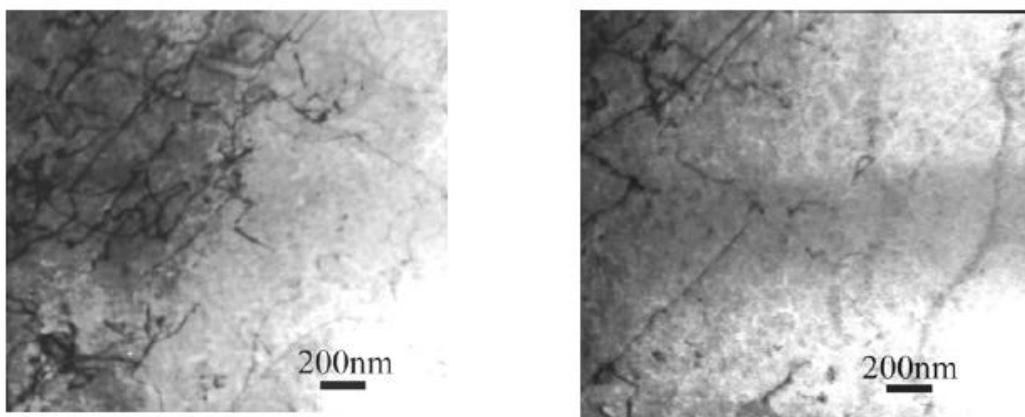
*Figura 2.5. Micrografías ópticas de las aleaciones FeCr [39].*

### 2.3.4. Medidas de densidad de dislocaciones

Para las medidas de densidad de dislocaciones se empleó un microscopio electrónico de transmisión (TEM) modelo CM 200 Philips. A partir de las muestras recristalizadas y por medio de electroerosión, se cortaron barras pequeñas de diámetro 3 mm en la dirección longitudinal en el centro de la muestra. A continuación, se prepararon láminas finas a partir de estas barras de 3 mm mediante las técnicas habituales de corte y pulido. Se tomaron precauciones para cortar las muestras sin producción de tensiones en el interior del metal, utilizando para ello un alambre de precisión como sierra y posterior electropulido. La medida de densidad de dislocación se llevó a cabo mediante el método de la longitud media de interceptación de P. Hirsch [40]. El recuento de las dislocaciones se llevó a cabo en 10 superficies elementales de dimensiones  $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$ .

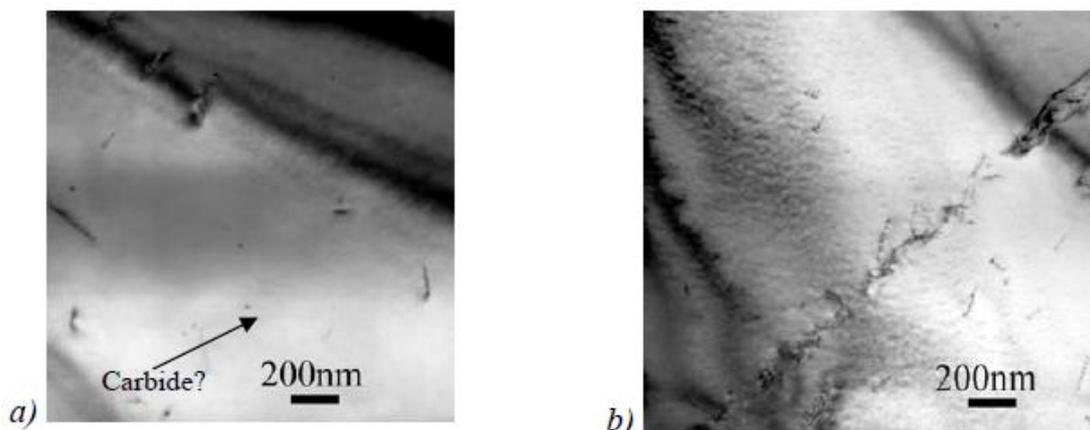
A continuación se muestran los resultados obtenidos para cada aleación:

- (a) Fe.- se llevaron a cabo dos observaciones diferentes, una tras el tratamiento térmico a  $650\ ^\circ\text{C}$  y otra tras el tratamiento térmico a  $700\ ^\circ\text{C}$ . En el primer caso la densidad de dislocaciones fue aproximadamente  $5 \cdot 10^8\ \text{cm}^{-2}$ . Para el segundo caso la densidad fue aproximadamente  $1,2 \cdot 10^8\ \text{cm}^{-2}$ . La distribución de dislocaciones no es homogénea, tal y como puede observarse en la *Figura 2.6*. No se recomienda aumentar la temperatura del tratamiento ya que el tamaño medio de grano aumentaría por encima de  $300\ \mu\text{m}$ .



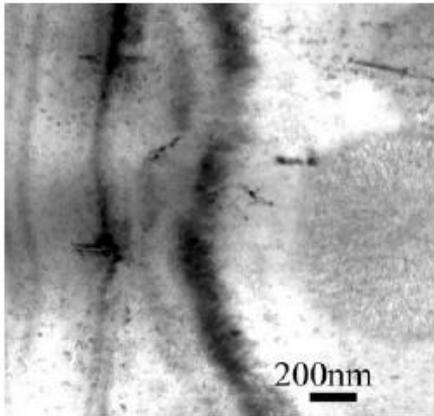
*Figura 2.6. Imágenes TEM de Fe (700 °C). Las densidades de dislocaciones son distintas en las dos zonas [39].*

- (b) FeC.- tras el tratamiento térmico a 700 °C la densidad de dislocaciones fue aproximadamente  $5 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-2}$  (ver *Figura 2.7a*). Se pueden observar algunas partículas pequeñas que podrían ser carburos. Algunas zonas tienen más dislocaciones que el valor medio y dichas dislocaciones parecen estar alineadas en un borde de grano. (ver *Figura 2.7b*).

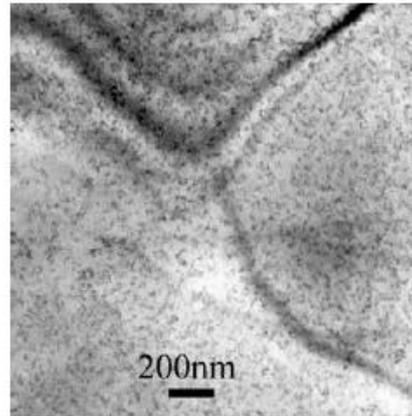


*Figura 2.7. Imágenes TEM de FeC (700 °C): (a) zona representativa de concentraciones medias de dislocaciones, (b) zona de mayor número de dislocaciones [39].*

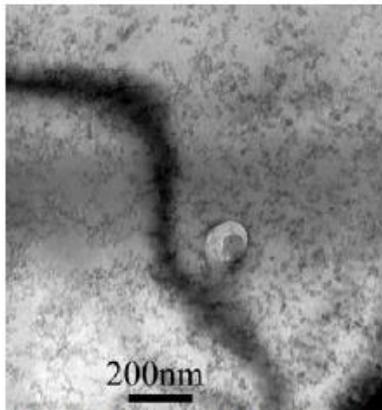
- (c) FeP.- tras el tratamiento térmico a 700 °C la densidad de dislocaciones fue aproximadamente  $1,5 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-2}$  (ver *Figura 2.8a*). Se trata de un valor inferior a los dos casos anteriores y además la distribución es bastante homogénea. Algunas zonas no presentan dislocaciones (ver *Figura 2.8b-c*). Se observan algunas manchas pequeñas debidas a la deposición tras el electropulido. Estas imágenes se obtuvieron con la muestra FeP en un primer estado de preparación. Debido a que el contenido en oxígeno era elevado (15 ppm), hubo que volver a fundir en atmósfera de alta pureza de argón-hidrógeno, tras lo que se obtuvo una aleación purificada (5 ppm O). Esta aleación también se analizó y se muestra en la *Figura 2.9* con una densidad de dislocaciones de  $10^8 \text{ cm}^{-2}$ . Este valor indica que la dispersión en la medida de densidad de dislocaciones en estos niveles es de un orden de magnitud.



a)- Field showing the mean dislocation concentration



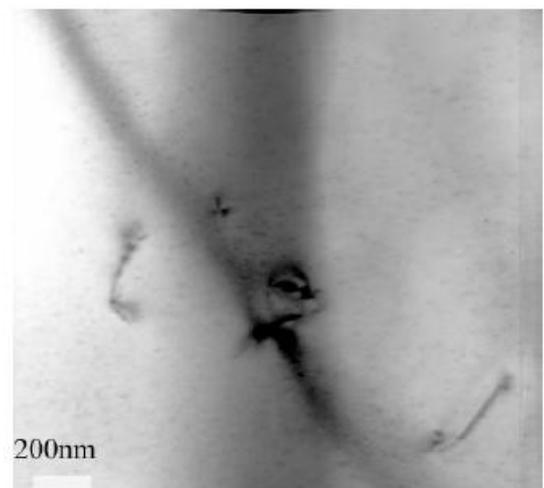
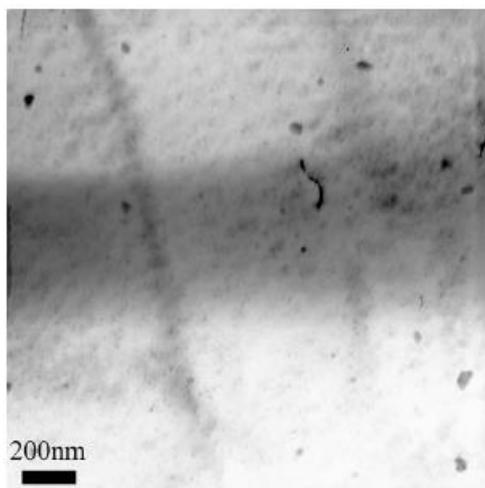
b)- Field without dislocations



c) Field without dislocations

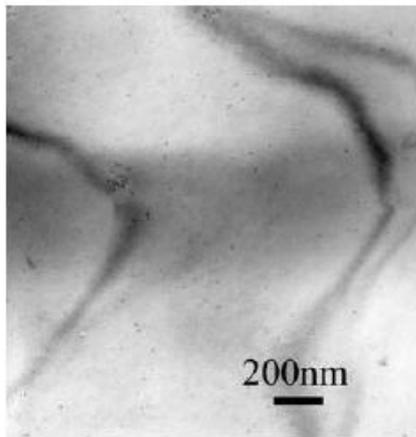
*Fig.8.a.b.c. Bright field TEM images Fe-P (700°C).*

*Figura 2.8. Imágenes TEM de FeP (700 °C) [39].*

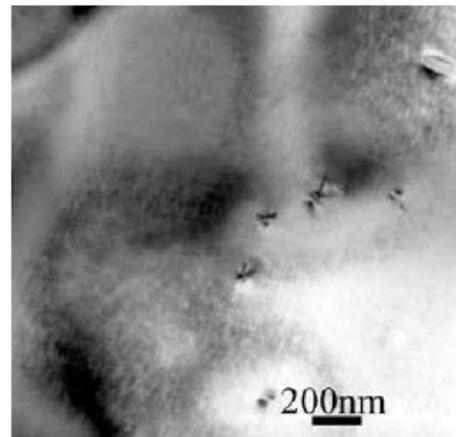


*Figura 2.9. Imágenes TEM de FeP (700 °C) tras purificación [39].*

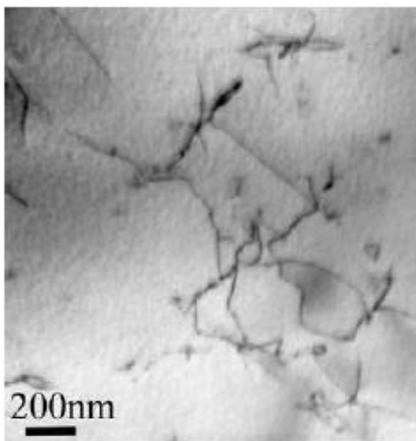
- (d) FeCP.- tras el tratamiento térmico a 700 °C la densidad de dislocaciones fue aproximadamente  $1,8 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-2}$  (ver *Figura 2.10*). La distribución es heterogénea. Se observan partículas pequeñas sin forma definida, probablemente impurezas depositadas en la muestra (*Figura 2.10d*).



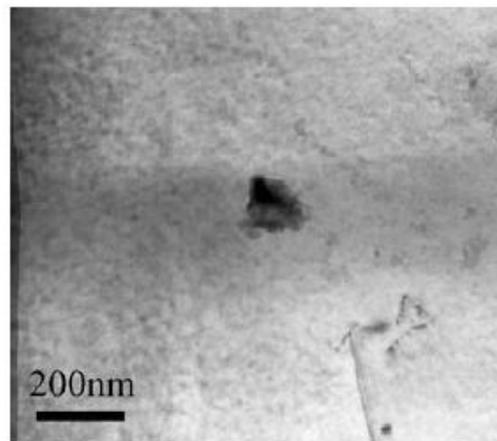
a) Field without dislocations



b) Field representative of the mean concentration



c) Field with many dislocations



d) Impurity particle deposited on the foil.

*Figura 2.10. Imágenes TEM de FeCP (700 °C) [39].*

- (e) Fe5Cr.- tras el tratamiento térmico a 750 °C la densidad de dislocaciones fue aproximadamente  $1,2 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-2}$  (ver *Figura 2.11*). La distribución es bastante homogénea si bien algunas zonas no presentan dislocaciones.

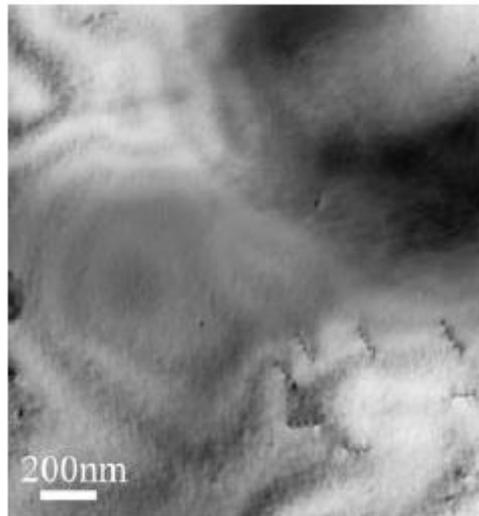
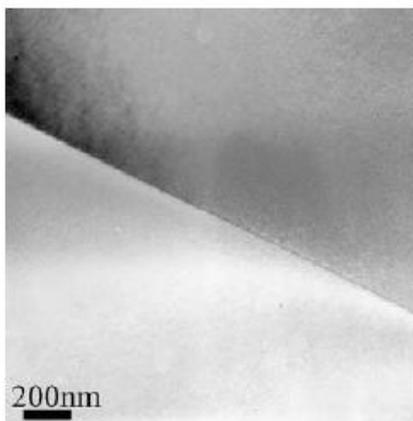
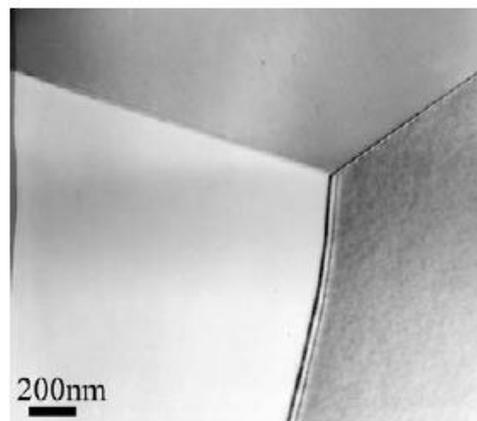


Figura 2.11. Imágenes TEM de Fe5Cr (750 °C) [39].

- (f) Fe10Cr y (g) Fe14Cr.- tras el tratamiento térmico a 800 °C y a 850 °C, respectivamente, se han probado diferentes orientaciones cristalográficas y no se han observado dislocaciones (ver Figura 2.12). En consecuencia, no es posible dar un valor efectivo de la densidad de dislocaciones. Dicho valor es evidentemente menor que en el resto de aleaciones y, en consecuencia, menor que  $1,2 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-2}$ .



a) Fe-10%Cr showing a grain boundary



b) Fe-14%Cr showing a triple point

Figura 2.12. Imágenes TEM de (a) Fe10Cr (800 °C) donde se observa un borde de grano y (b) Fe14Cr (850 °C) donde se observa un punto triple [39].

### 2.3.5. Valoración de la existencia de una única fase microestructural

Para el caso de las aleaciones FeCr producidas no se tiene precipitación de una segunda fase en las muestras analizadas a temperatura ambiente, de acuerdo con el diagrama de fases FeCr [41]. La posibilidad de que aparezca una segunda fase concierne por tanto únicamente a las aleaciones que contengan C y/o P.

El fósforo tiene una solubilidad superior a los valores fijados en los requisitos contractuales para la fabricación de las muestras (inferior a 100 ppm). A 500 °C, por ejemplo, la solubilidad del fósforo es 0,25 % en peso. Si bien no se conoce la solubilidad a temperatura ambiente, es de esperar que no aparezca una segunda fase.

En el caso del carbono, el estudio resulta algo más complicado. Si el enfriamiento es rápido tras el recocido no se producirán precipitados de carburo visibles pero sí un posible incremento de la densidad de dislocaciones debido a las tensiones por el temple. Por el contrario, una tasa de enfriamiento lenta tras la recristalización conllevará menos dislocaciones por el enfriamiento pero favorecerá la precipitación de carburos. Por ello se debe adoptar una solución de compromiso entre ambos extremos y fijar una tasa de enfriamiento intermedia, para lo cual se optó por un enfriamiento al aire tras el recocido.

Los resultados obtenidos mediante TEM indican que para el Fe no aparece ninguna fase adicional. En el caso de la aleación FeC se observan una pocas nanopartículas pequeñas que podrían ser carburos de tamaño nanométrico. Dichas partículas no se han observado en la aleación FeCP. En el resto de aleaciones no se ha observado presencia de una segunda fase. Tan solo se han observado algunas partículas de impurezas depositadas en las muestras analizadas.

La presencia de las pequeñas partículas observadas en la aleación FeC son probablemente carburos. Se analizó la situación para encontrar una solución de compromiso entre la aparición de estos pequeños precipitados, el tamaño de grano, la densidad de dislocaciones y también la descarburación. Los parámetros que se tuvieron en cuenta fueron los siguientes:

- La proporción de reducción del forjado en frío.
- La temperatura de recristalización: temperaturas más altas conllevan menores densidades de dislocaciones pero un tamaño de grano mayor y una mayor descarburación.
- Durante el enfriamiento se debe encontrar una solución de compromiso con la tasa de enfriamiento entre la precipitación de carburos (cementita es el carburo más estable y epsilon un carburo metaestable [42]) y las tensiones producidas por el propio enfriamiento.

Así, la decisión final para la aleación FeP fue un tratamiento térmico a 700 °C durante una hora en atmósfera de argón para minimizar la descarburación y enfriamiento en aire de las barras de 11 mm de diámetro. En el caso de la aleación FeCP, a pesar de que no se observaron partículas el problema podría ser el mismo, salvo que la interacción entre el P y el C pudiera alterar la solubilidad del C.

## 2.4 Resumen de propiedades y características finales de las aleaciones recibidas

La *Tabla 2.14* muestra el resumen de la producción final de las nueve aleaciones junto con sus características dimensionales aproximadas. Las barras de las aleaciones FeCrC son de mayor diámetro debido a que su dureza es demasiado alta para llevar a cabo el forjado en frío con menor diámetro. Las longitudes de las barras son valores aproximados y la sección no permanece siempre constante.

Aleación	Número de barras	Diámetro	Longitud	Masa de cada barra	Masa total
		mm	mm	g	g
(a) Fe	4	10,9	250	183	739
			260	192	
			248	182	
			248	182	
(b) FeC	4	10,9	256	188	741
			255	187	
			245	180	
			255	187	
(c) FeP	4	10,9	235	172	730
			255	186	
			255	186	
			255	186	
(d) FeCP	4	10,9	254	186	739
			254	186	
			251	184	
			253	185	
(e) Fe5Cr	4	10,9	268	194	778
			270	195	
			268	194	
			270	195	
(f) Fe10Cr	4	10,9	270	196	786
			270	196	
			269	195	
			274	199	
(g) Fe14Cr	4	10,9	273	197	735
			248	179	
			249	180	
			250	179	
(h) Fe10CrC	3	14,6	215	286	853
			214	284	
			214	283	
(i) Fe9CrC	2	14,6	238	317	630
			237	313	

*Tabla 2.14. Descripción de los diferentes lotes de aleaciones producidas [39].*

La *Tabla 2.15* muestra las composiciones de cada una de las aleaciones de acuerdo con los análisis químicos llevados a cabo tras la deformación en caliente (en negro) y al final de todo el proceso (en azul) para poder asegurar la ausencia de cualquier contaminación inducida.

Aleación	C	S	O	N	P	Cr
	wt ppm	wt ppm	wt ppm	wt ppm	wt ppm	wt ppm / wt %
(a) Fe	3 / <b>4</b>	2 / <b>2</b>	5 / <b>4</b>	2 / <b>1</b>	< 5 / < <b>5</b>	< 2 ppm / < <b>2 ppm</b>
(b) FeC	50 / <b>48</b>	2 / <b>2</b>	3 / <b>2</b>	1 / <b>1</b>	< 5 / < <b>5</b>	< 2 ppm / < <b>2 ppm</b>
(c) FeP	5 / <b>3</b>	4 / <b>3</b>	5 / <b>3</b>	1 / <b>1</b>	89 / <b>89</b>	< 2 ppm / < <b>2 ppm</b>
(d) FeCP	50 / <b>46</b>	1 / <b>3</b>	4 / <b>2</b>	2 / <b>1</b>	88 / <b>88</b>	< 2 ppm / < <b>2 ppm</b>
(e) Fe5Cr	3 / <b>4</b>	3 / <b>3</b>	4 / <b>6</b>	3 / <b>2</b>	< 5 / < <b>5</b>	5,40 % / <b>5,40 %</b>
(f) Fe10Cr	4 / <b>4</b>	6 / <b>4</b>	3 / <b>4</b>	3 / <b>2</b>	< 5 / < <b>5</b>	10,10 % / <b>10,10 %</b>
(g) Fe14Cr	4 / <b>5</b>	6 / <b>7</b>	4 / <b>4</b>	5 / <b>5</b>	< 10 / < <b>10</b>	14,25 % / <b>14,25 %</b>
(h) Fe10CrC	760 / <b>820</b>	5 / <b>2</b>	2 / <b>2</b>	2 / <b>3</b>	< 5 / < <b>5</b>	10,10 % / <b>10,10 %</b>
(i) Fe9CrC	858 / <b>840</b>	4 / <b>5</b>	3 / <b>2</b>	2 / <b>4</b>	< 5 / < <b>5</b>	8,80 % / <b>8,80 %</b>

*Tabla 2.15. Análisis químico de las aleaciones tras el forjado en caliente (en negro) y en las condiciones metalúrgicas finales de las aleaciones producidas (en azul) [39].*

El tamaño de grano junto con las temperaturas de recocido y sus correspondientes durezas Vickers son las mostradas en la *Tabla 2.13*. En general el tamaño de grano medio se encuentra entre 50  $\mu\text{m}$  y 300  $\mu\text{m}$  pero se han medido tamaños de grano mayores para las aleaciones de Fe, FeC, FeP y FeCP.

La densidad de dislocaciones de las aleaciones Fe10Cr y Fe14Cr es inferior a  $10^8 \text{ cm}^{-2}$ . Para el resto se tienen los siguientes valores:  $10^8 \text{ cm}^{-2}$  (FeP),  $1,2 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-2}$  (Fe y Fe5Cr),  $1,8 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-2}$  (FeCP) y  $5 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-2}$  (FeC).

Las observaciones mediante TEM indican que no hay presencia de segunda fase en ninguna de las aleaciones. Únicamente en la aleación FeC se han detectado unas pocas nanopartículas pequeñas que pudieran ser carburos. Dichas partículas no se han observado en la otra aleación que contiene C en cantidades similares (FeCP).

Los tratamientos térmicos para las siete primeras aleaciones (Fe, FeC, FeP, FeCP, Fe5Cr, Fe10Cr y Fe14Cr) implican recristalización tras forjado en frío, posterior recocido a diferentes temperaturas (ver *Tabla 2.13*) durante 1 h en atmósfera de argón y enfriamiento final en contacto con aire. Para las dos aleaciones finales (Fe10CrC y Fe9CrC) se llevó a cabo un proceso de austenización a 940 °C durante 1 h, enfriamiento en aire y recocido a 760 °C durante 1 h para finalmente enfriar en contacto con aire. En todos los casos durante el enfriamiento las barras se colocaron en posición vertical para un enfriamiento simétrico (ver *Figura 2.13*). Durante los procesos térmicos la longitud de la zona isotérmica en el horno fue de 300 mm, siempre mayor que la longitud de las barras.



*Figura 2.13. Dispositivo de enfriamiento vertical [39].*



# **CAPÍTULO 3. TRANSPORTE DE HIDRÓGENO EN REDES CRISTALINAS DE MATERIALES METÁLICOS: TÉCNICA EXPERIMENTAL DE PERMEACIÓN, PROCESOS Y MODELO TEÓRICO DE SIMULACIÓN**

El estudio de los parámetros de transporte de hidrógeno y sus isótopos en redes cristalinas de materiales metálicos resulta fundamental en múltiples campos de la física y de la ingeniería. Tradicionalmente se han llevado a cabo numerosos estudios para analizar la interacción del hidrógeno cuando entra en contacto con diferentes materiales sólidos empleados frecuentemente en la industria [43].

El creciente empleo de nuevos materiales en procesos industriales que guardan relación con el hidrógeno y sus isótopos conlleva la necesidad de seguir recabando información relacionada con el transporte de hidrógeno. La interacción de los sistemas hidrógeno-metal afecta directamente a procesos de almacenamiento de hidrógeno, fragilización de materiales, procesos de separación isotópica, operación de reactores de fusión, etc.

Se han desarrollado diferentes técnicas experimentales para la cuantificación de las magnitudes que entran en juego en la mencionada interacción. Cada técnica tiene, evidentemente, diferentes grados de complejidad y precisión y, entre todas ellas, destacan los métodos gravimétricos, los métodos electrolíticos y los métodos de evolución de gas (permeación, absorción-desorción) [18]. En el desarrollo de esta tesis se ha empleado la técnica de permeación directa para el análisis de las nueve aleaciones descritas en el capítulo anterior. Tal y como se verá posteriormente, en todos los casos se han obtenido regímenes cuya cinética de transporte de hidrógeno está limitada predominantemente por procesos difusivos.

Por todo ello, en este capítulo se describirá la técnica experimental de permeación de acuerdo con la instalación empleada en los ensayos. A continuación se describirán los tipos de procesos que tienen lugar en la interacción hidrógeno-metal y se

desarrollará el modelo teórico de simulación correspondiente a la permeación en régimen difusivo.

### 3.1 Técnica de permeación

La *Figura 3.1* muestra una vista esquemática de la instalación de permeación. El principio físico de la técnica experimental en cuestión implica el registro del flujo de gas que pasa a través de una membrana del material estudiado desde una región de alta presión a una región de baja presión en condiciones iniciales de vacío.

La migración de hidrógeno a través de la muestra se mide registrando el incremento de presión en la zona de baja presión a lo largo del tiempo. Dicho registro se lleva a cabo mediante dos manómetros capacitivos (Baratron MKS Instr.- USA) P1 y P2 con un fondo de escala de rango 1000 Pa y 13,33 Pa, respectivamente. Un horno resistivo (F) regulado mediante un controlador PID (Proporcional-Integral-Derivativo) permite establecer la temperatura de la muestra con una precisión de  $\pm 1$  K. La temperatura de la muestra se mide mediante un termopar Ni-Cr/Ni insertado en un agujero pasante realizado en una de las columnas de permeación en la que se monta la muestra. El controlador de presión (PC, Pressure Controller) permite la exposición instantánea de la cara situada en la zona de alta presión a cualquier presión deseada. Dicha presión se mide mediante un transductor de presión (HPT, High Pressure Transductor).

Una vez montada la muestra en la columna de permeación y antes de llevar a cabo ningún ensayo experimental con hidrógeno de alta pureza (99,9999 %), se alcanza un estado de ultra-alto vacío (por debajo de  $10^{-7}$  Pa) con la intención de asegurarse de la inexistencia de especies perjudiciales (como oxígeno o vapor de agua) que pueden provocar la oxidación de la muestra (S). Se dispone de tres unidades de ultra-alto vacío, UHV, compuestas cada una de ellas por una bomba híbrida turbomolecular y una bomba primaria. Este sistema permite bombear los volúmenes interiores de la instalación hasta el nivel de vacío deseado. En caso de necesidad se dispone también de cintas calefactoras externas para facilitar la tarea de bombeo. El estado de vacío se controla mediante tres sondas Penning (PG, Penning Gauge) situadas estratégicamente en diferentes zonas de la instalación. Un espectrómetro de masas cuadrupolar (QMS, Quadrupole Mass Spectrometer) permite comprobar la pureza del gas antes y después de cada experimento y, adicionalmente, controlar también de una manera alternativa la calidad del vacío alcanzado.

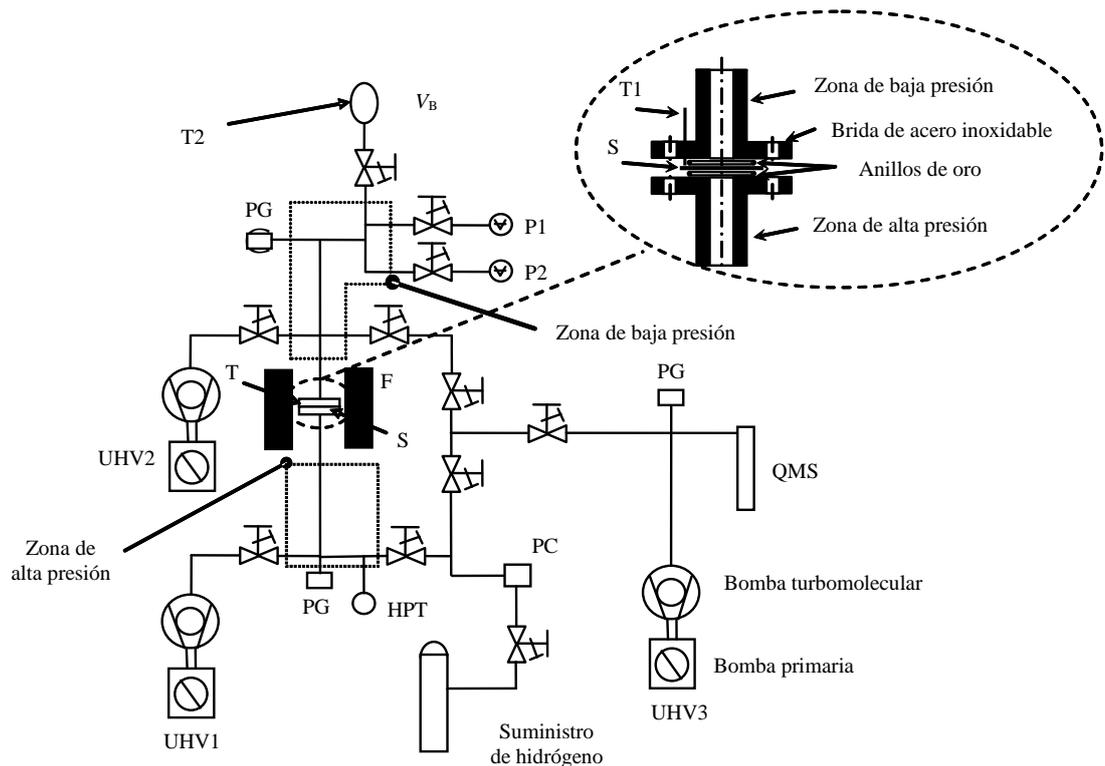


Figura 3.1. Vista esquemática de la instalación de permeación: PG - sonda Penning; F - horno; PC - controlador de presión; HPT - transductor de alta presión; QMS - espectrómetro de masas cuadrupolar; S - muestra; T1, T2 – termopares níquel/cromo-níquel; P1, P2 - manómetros capacitivos; UHV - unidades de ultra-alto vacío;  $V_B$  - volumen calibrado.

En un ensayo experimental, la alta presión de gas impuesta en una de las caras de la muestra fuerza la permeación del mismo hacia la zona de baja presión, donde se registra un incremento progresivo del flujo de hidrógeno permeado con el tiempo hasta que se alcanza un flujo de permeación correspondiente a un estado estacionario. Tras cada ensayo de permeación se lleva a cabo una expansión a un volumen calibrado ( $V_B$ ) del gas permeado a la zona de baja presión. De esta forma se pueden convertir los valores registrados de presión en cantidad de gas permeado, o bien, alternativamente, la velocidad del incremento de presión en flujo de permeación. La modelización matemática de la curva  $p(t)$  correspondiente al incremento de presión a lo largo del tiempo (la Figura 3.2 muestra una curva de permeación típica), hace posible obtener los

parámetros de transporte de hidrógeno para la muestra en las condiciones de presión de carga y temperatura ensayadas.

La técnica de permeación permite la identificación del tipo de régimen mediante la realización de medidas a diferentes presiones de carga ( $p_h$ ) a una misma temperatura ( $T$ ). En cada ensayo individual de permeación el gas está en contacto con la superficie sólida y el perfil de concentraciones de hidrógeno a través del espesor de la muestra ( $d$ ) va aumentando progresivamente desde el inicio del ensayo hasta que se convierte en un perfil lineal y estable al cabo de cierto tiempo (régimen estacionario). Llegados a este punto, la relación entre el flujo en estado estacionario,  $J_\infty$ , y la presión de carga,  $p_h$ , será diferente dependiendo de si el proceso está limitado por fenómenos difusivos o superficiales [44]:

$$\text{– Difusivo} \quad J_\infty = \frac{\Phi}{d} \cdot p_h^{0.5} \quad (3.1)$$

$$\text{– Superficial} \quad J_\infty = \frac{1}{2} \cdot \sigma k_1 \cdot p_h \quad (3.2)$$

Donde  $\Phi$  es la permeabilidad y  $\sigma k_1$  la constante de adsorción. La confirmación experimental de una de estas dos relaciones resulta fundamental para decidir el tipo de transporte y la modelización correspondiente.

Para el caso de un régimen predominantemente difusivo dichos parámetros de transporte son la ya mencionada permeabilidad ( $\Phi$ ), la difusividad ( $D$ ) y la constante de Sieverts ( $K_S$ ). Por el contrario, para el caso de un régimen predominantemente superficial los parámetros de transporte que se obtienen mediante la modelización matemática son la mencionada constante de adsorción ( $\sigma k_1$ ), la constante de recombinación ( $\sigma k_2$ ) y la constante de Sieverts ( $K_S$ ).

Como se verá posteriormente, los resultados experimentales obtenidos con las muestras ensayadas han dado lugar a regímenes predominantemente difusivos en todos los casos. El flujo permeado bajo régimen difusivo para cada temperatura depende del espesor de la muestra, de los valores de la presión de carga y de la permeabilidad del gas ( $\Phi$ ). Este parámetro de transporte define la interacción gas-material ensayado. La difusión es el proceso físico que permite el flujo de un gas a través del seno del material

sólido debido, en este caso, al gradiente de concentraciones del hidrógeno disuelto. El flujo de gas a través del seno del material depende del gradiente de concentración y de la temperatura. La proporcionalidad entre el flujo y el gradiente se denomina difusividad ( $D$ ) y está directamente relacionada con la cinética del sistema con objeto de alcanzar el equilibrio por medio de la difusión. Finalmente, la constante de Sieverts ( $K_S$ ) está directamente relacionada con la solubilidad del gas en el sólido y puede deducirse combinando los valores de la permeabilidad y de la difusividad.

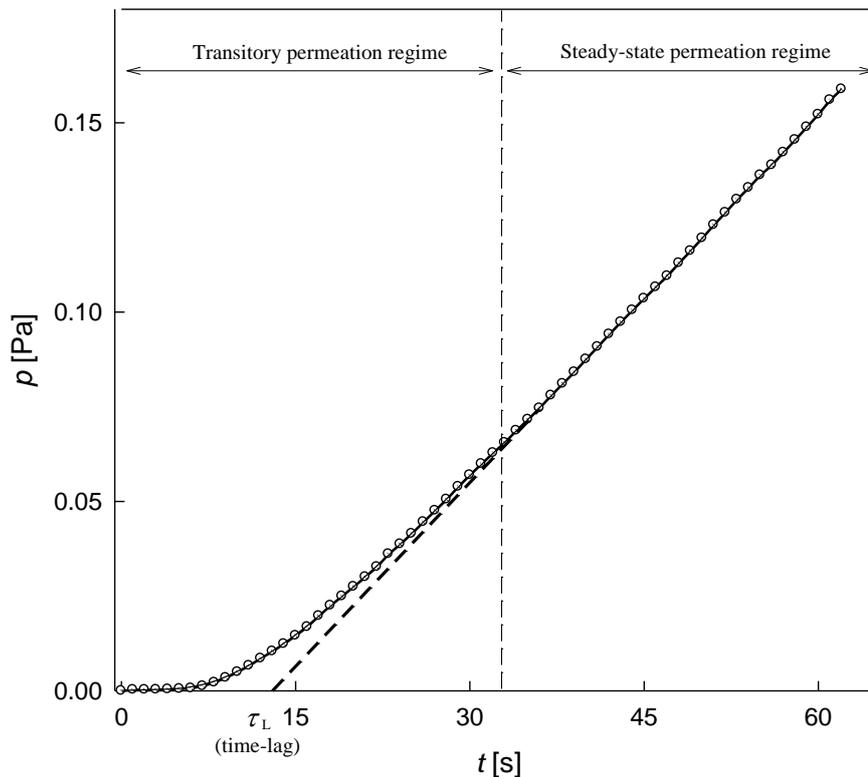
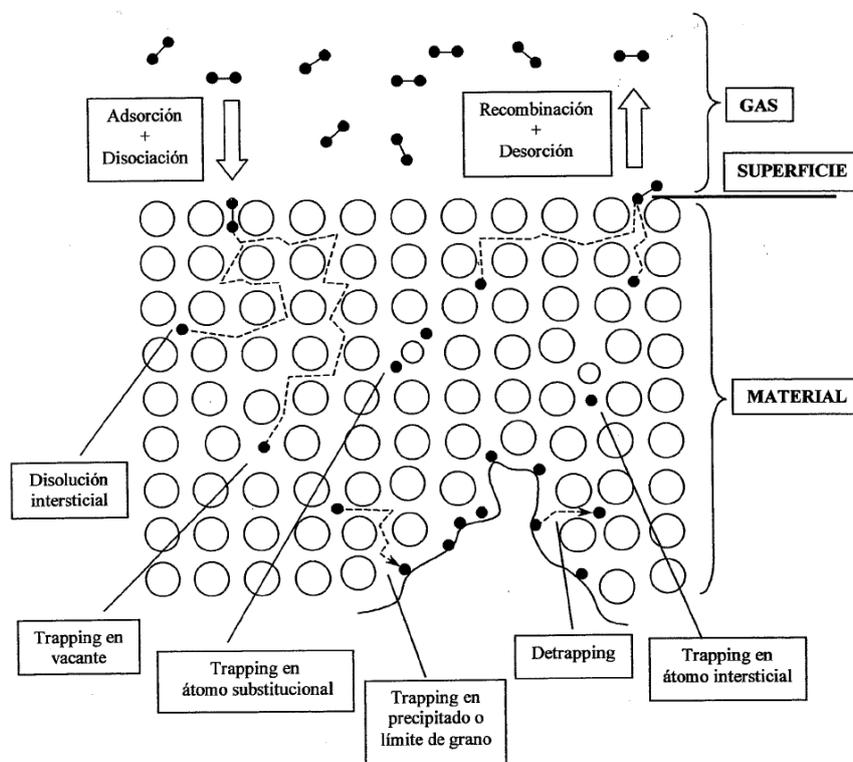


Figura 3.2. Curva de permeación típica (FePC,  $p_h = 1,5$  bar,  $T = 475$  °C): régimen de permeación transitorio y régimen de permeación estacionario. Definición de time-lag.

### 3.2 Tipos de procesos

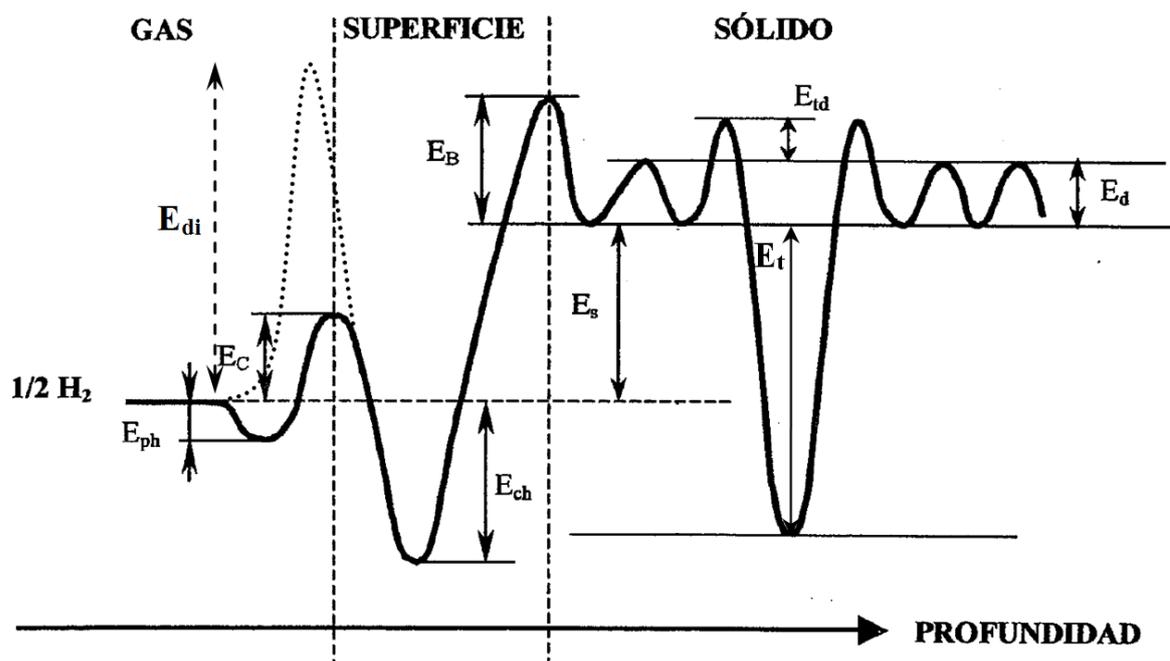
La interacción del gas con un material sólido está condicionada por procesos que tienen lugar en las inmediaciones del sólido (procesos superficiales) y por procesos que tienen lugar una vez en el seno del propio sólido (procesos difusivos). Todos estos procesos tienen lugar simultáneamente y en el caso de la técnica de permeación descrita en el apartado anterior existen procesos superficiales en ambas caras del disco (zona de alta presión y zona de baja presión), además de los procesos difusivos en el seno del material. Dependiendo de las condiciones experimentales del ensayo y del estado de la muestra ensayada, un tipo de proceso puede prevalecer sobre el otro. Así, si el tiempo necesario para que se produzcan las reacciones físico-químicas que tienen lugar en la superficie del material es mucho mayor que el tiempo de la difusión intersticial de los átomos de gas a través de la red cristalina, el régimen de transporte se denomina superficial. En el caso contrario, el régimen de transporte se denomina difusivo.

La *Figura 3.3* muestra de forma esquemática los procesos que tienen lugar en la interacción del hidrógeno en las inmediaciones del material sólido y en el seno del mismo [18].



*Figura 3.3. Procesos básicos de transporte de hidrógeno [18].*

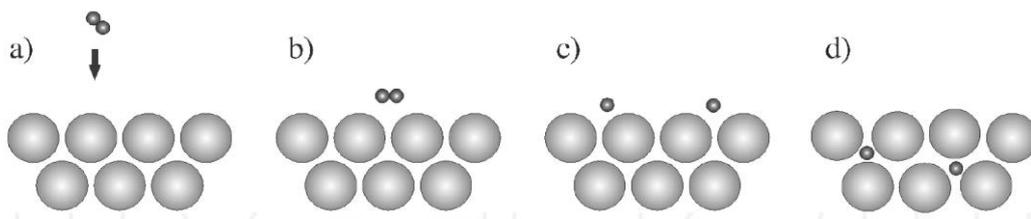
Todos estos procesos tienen lugar de manera simultánea y pueden explicarse por medio del análisis de los diferentes niveles de energía potencial que alcanza el átomo/molécula de hidrógeno en las proximidades de o en el seno del material. Estos niveles de energía se resumen de forma cualitativa en la *Figura 3.4*. La línea continua se refiere a un único átomo de hidrógeno (bien sea en forma molecular antes de interactuar con el metal o bien en forma atómica tras dissociarse) mientras que la línea a trazos hace referencia a la energía necesaria a aportar para dissociar el hidrógeno molecular en un sistema aislado ( $H_2 \rightarrow 2H$ ,  $E_{di} = 435,99 \text{ kJ/mol } H_2 \approx 218,00 \text{ kJ/mol } H$  [45]). De esta forma, todos los incrementos/decrementos de energía mostrados definen el comportamiento del hidrógeno dentro del metal sólido y en sus proximidades y explican los procesos físicos que tienen lugar.



*Figura 3.4. Distribución de energía potencial en un metal (elaboración propia a partir de [18], [46] y [47]).*

La primera interacción que tiene lugar cuando el hidrógeno en estado molecular ( $H_2$ ) se acerca a la superficie del metal es de tipo atractivo y se debe a las fuerzas de Van der Waals. Esta interacción da lugar a un estado de fisisorción y el hidrógeno queda ligado mediante una energía de ligadura ligera ( $E_{ph}$ ). Esta energía de fisisorción suele estimarse del orden de 10 kJ/mol  $H_2$  (5 kJ/mol H) aproximadamente a 0,2 nm (radio de  $H_2$ ) de la superficie del metal [45]. En este proceso la molécula de gas interacciona simultáneamente con varios átomos de la superficie del sólido.

En la siguiente etapa de la interacción hidrógeno-metal la molécula de hidrógeno debe superar, gracias a su estado vibracional térmico, una barrera de potencial de adherencia ( $E_C$ ) para acceder a una posición de quemisorción. Esta barrera energética depende de las condiciones superficiales del material y una vez atravesada, los átomos de la molécula quedan unidos a los átomos superficiales del metal por medio de energías de ligadura de valor elevado denominadas energías de quemisorción, ( $E_{ch}$ ). Estas energías son de origen químico y se deben a solapamientos de orbitales electrónicos que forman una ligadura hidrógeno-metal en la que la fuerza del enlace molecular H-H es débil con respecto a la ligadura con los átomos del sólido. La energía de quemisorción se estima en el orden de 50 kJ/mol  $H_2$  (25 kJ/mol H) [45]. De esta forma tiene lugar la disociación efectiva de la molécula de hidrógeno y los átomos se descentralizan de la unidad molecular. El proceso descrito hasta ahora se muestra de forma esquemática en la *Figura 3.5* y las curvas de los potenciales energéticos detalladas en la *Figura 3.6*.



*Figura 3.5. Reacción de una molécula de  $H_2$  en las proximidades de un metal: a) la molécula de  $H_2$  se aproxima a la superficie del metal; b) interacción de la molécula de  $H_2$  mediante fuerzas de Van der Waals (estado de fisisorción); c) hidrógeno en estado de quemisorción tras disociarse; d) ocupación de posiciones subsuperficiales y difusión hacia el seno del material [48].*

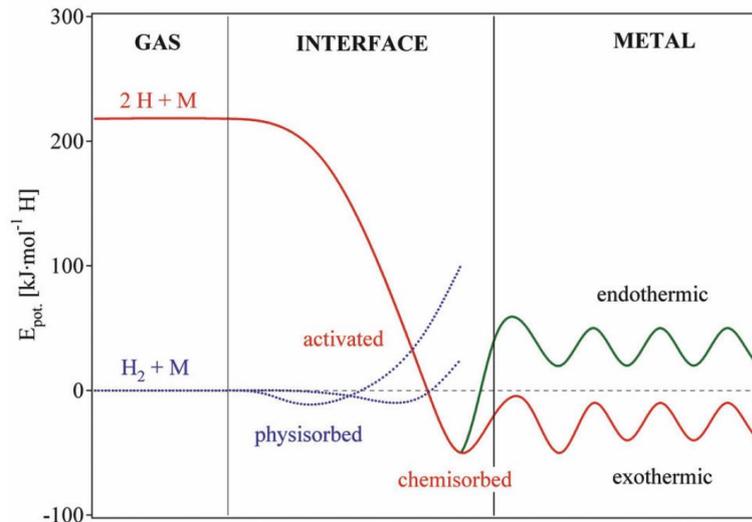


Figura 3.6. Curvas de potenciales energéticos de hidrógeno en forma molecular ( $H_2$ ) y atómica ( $H$ ) cuando se aproximan a un metal ( $M$ ) [45].

A continuación, tras disociarse en la superficie metálica, los átomos de hidrógeno pasan de la superficie al interior de la matriz del sólido, superando la barrera que supone la suma de la energía de quimisorción ( $E_{ch}$ ), la energía de disolución ( $E_s$ ) y la energía de desorción ( $E_B$ ). La energía de disolución,  $E_s$ , es la diferencia de energía entre un único átomo en forma molecular en un sistema aislado y un átomo ya disociado disuelto en el seno del material. Dependiendo del signo de esta energía el material se caracteriza como endotérmico ( $E_s > 0$ ) o exotérmico ( $E_s < 0$ ). Por su parte, la energía de desorción,  $E_B$ , es la barrera de potencial que un átomo disuelto debe superar para poder acceder a una posición de adsorción superficial desde donde puede recombinarse con otros átomos. Superada la mencionada barrera, el átomo de hidrógeno pasa a ocupar una vacante intersticial formando una solución sólida comúnmente denominada fase- $\alpha$ . Habitualmente el hidrógeno ocupa vacantes intersticiales octaédricas o tetraédricas en la red metálica que lo acoge [49], tal y como se muestra en la Figura 3.7.

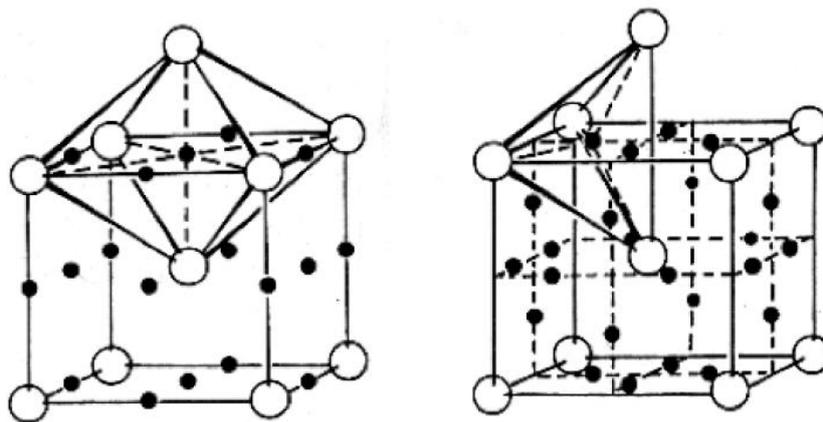


Figura 3.7. Vacantes intersticiales octaédricas o tetraédricas para metales tipo bcc (body-centered cubic, cúbica centrada en el cuerpo) [49].

En este momento puede difundir por su interior inducido por gradientes de concentración de acuerdo con la ley de Fick o por gradientes de temperatura por medio del efecto Soret. El átomo pasará así de unos huecos intersticiales a otros superando la barrera que supone la energía de difusión ( $E_d$ ). Existe la posibilidad de que estos átomos queden atrapados en defectos del material representados por pozos de potencial de energía ( $E_t$ ). Se trata de la energía de ligadura trapping, que es la energía con la que el átomo de hidrógeno queda ligado a dichos defectos del material. De esta forma, en la Figura 3.4  $E_{td}$  hace referencia a la diferencia de energía al comparar las barreras potenciales entre lugares de disolución normales y un lugar de trapping, y representa el incremento de energía que debe superar el átomo de hidrógeno en el proceso de trapping respecto al proceso de difusión normal [50].

Se debe indicar que el proceso de salida del gas que difunde a través del seno del material es exactamente igual al descrito pero en orden inverso, de forma que al acercarse a las posiciones superficiales los átomos pueden superar la barrera potencial  $E_B$  y a partir de ahí interactuar entre sí y recombinarse para formar una molécula que desorbe y queda libre.

Todos estos procesos que tienen lugar de manera aleatoria y simultánea a escala microscópica se pueden analizar a escala macroscópica mediante leyes bien definidas para cada uno de los regímenes predominantes. Como ya se ha comentado, la cinética del transporte de los isótopos del hidrógeno en el material puede estar limitada bien por la difusión intersticial a través del seno del propio material (régimen difusivo) o bien por las reacciones físico-químicas de disociación por adsorción y recombinación por

desorción que tienen lugar en la superficie del material sólido (régimen superficial). El objetivo más habitual de la técnica experimental de permeación es el de caracterizar el régimen difusivo. La caracterización del régimen superficial es realmente relevante cuando existen impurezas u óxidos en la superficie del material.

De igual forma, cabe destacar que el régimen de transporte no tiene que ser necesariamente completamente difusivo o completamente superficial, sino que puede encontrarse en una situación intermedia. En estos casos, la proporcionalidad entre el flujo permeado y la presión de carga presentará una potencia comprendida entre 0,5 y 1, de acuerdo con las Ecuaciones (3.1) y (3.2). En la mayoría de los casos se habla de régimen “predominantemente” difusivo o de régimen “predominantemente” superficial, si bien se han desarrollado modelos de simulación para regímenes intermedios [18].

### 3.2.1. Régimen difusivo

Los parámetros típicos para el estudio del transporte predominantemente difusivo de hidrógeno en el seno de redes metálicas son la difusividad ( $D$ ), la constante de Sieverts ( $K_S$ ) y la permeabilidad ( $\Phi$ ) [43]. La difusividad está directamente relacionada con el flujo difusivo ( $J$ ) en la matriz metálica y con el gradiente de la concentración de gas ( $\nabla c$ ) en dicha matriz a través de la primera ley de Fick:

$$\vec{J} = -D \cdot \vec{\nabla} c \quad (3.3)$$

donde se observa que la difusividad  $D$  está relacionada con la velocidad de migración del gas en el material.

En esta ecuación, asumiendo una homogeneidad del material metálico, se puede suponer un valor de  $D$  uniforme y constante para todo el volumen de material que únicamente depende de la temperatura  $T$ , a través de una relación tipo Arrhenius:

$$D = D_0 \cdot \exp(-E_d / R \cdot T) \quad (3.4)$$

donde  $D_0$  es el factor pre-exponencial de la difusividad, también llamado factor de frecuencia,  $R$  es la constante de los gases ideales ( $8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) y  $E_d$  es la energía de activación de difusión que es siempre positiva.

Está experimentalmente contrastado que el hidrógeno se disuelve atómicamente en redes metálicas; la proporcionalidad entre la concentración atómica de gas ( $c$ ) en el seno del volumen considerado y la raíz cuadrada de la presión de equilibrio del gas fuera del seno del material ( $p^{1/2}$ ) se conoce como la constante de Sieverts:

$$K_S = c / \sqrt{p} \quad (3.5)$$

Resulta interesante subrayar que la constante de Sieverts también muestra una tendencia tipo Arrhenius con la temperatura:

$$K_S = K_{S,0} \cdot \exp(-E_s / R \cdot T) \quad (3.6)$$

donde  $K_{S,0}$  es el factor pre-exponencial o factor de frecuencia de la constante de Sieverts y  $E_s$  es la energía de activación de disolución, que puede ser positiva o negativa en función de las características termodinámicas de la disolución en la red cristalina.

Dependiendo del signo de esta energía de activación de disolución el material se caracteriza como endotérmico o exotérmico. Si la energía de activación de disolución es positiva el material es endotérmico; si es negativa, exotérmico.

La permeabilidad ( $\Phi$ ) se define a través de la ley de Richardson [43] como el producto entre la difusividad y la constante de Sieverts:

$$\Phi = K_s \cdot D \quad (3.7)$$

En este caso, la permeabilidad ( $\Phi$ ) es la característica que cuantifica el flujo de átomos de hidrógeno que se produce a través de un material metálico en régimen difusivo y en estado estacionario cuando dicho material está expuesto a un determinado gradiente de presiones.

A partir de la ecuación (3.7) resulta evidente que la permeabilidad se ajusta también a una relación tipo Arrhenius, al igual que  $D$  y  $K_s$ , con una energía de activación de la permeación,  $E_\phi$ , que es la suma de  $E_d$  y  $E_s$ :

$$\Phi = \Phi_0 \cdot \exp(-(E_d + E_s)/R \cdot T) = \Phi_0 \cdot \exp(-E_\phi/R \cdot T) \quad (3.8)$$

donde  $\Phi_0$  es el factor pre-exponencial o factor de frecuencia de la permeabilidad.

Si se considera una membrana infinita de espesor  $d$  y si el flujo monodimensional que permea a través de dicha membrana es  $J$ , atendiendo a la primera ley de Fick (3.3) y mediante las Ecuaciones (3.5) y (3.7) se obtiene que en equilibrio:

$$J = \frac{K_s \cdot D}{d} \cdot (\sqrt{p_h} - \sqrt{p_l}) = \frac{\Phi}{d} \cdot (\sqrt{p_h} - \sqrt{p_l}) \quad (3.9)$$

donde los subíndices h (“high”) y l (“low”) hacen referencia a las presiones soportadas por las superficies de la muestra expuestas a la zona de alta presión y a la zona de baja presión, respectivamente.

La Ecuación (3.9) muestra que la permeabilidad está directamente relacionada con el flujo difusivo que tiene lugar a través de la muestra. En consecuencia, midiendo adecuadamente el espesor de la muestra  $d$  y las presiones  $p_h$  y  $p_l$ , se puede medir la permeabilidad  $\Phi$  a través del flujo  $J$ . Ésta es la base teórica de la técnica de permeación empleada y la ecuación (3.9) se corresponde con la ecuación (3.1) para un ensayo de

permeación descrito en el apartado anterior donde el régimen resulte ser predominantemente difusivo y la  $p_h$  sea mucho mayor que la  $p_1$ .

En este tipo de transporte difusivo puede aparecer el fenómeno de “trapping”, que hace referencia al proceso mediante el cual los átomos disueltos de hidrógeno permanecen ligados a algunos centros específicos (tales como inclusiones, dislocaciones, límites de grano y precipitados). Por tanto, los isótopos de hidrógeno pueden permanecer disueltos atrapados en centros de trapping dentro de la red del material. El efecto del trapping en el transporte de hidrógeno se traduce, por una parte, en el incremento del inventario de gas absorbido, es decir el incremento de la constante efectiva de Sieverts ( $K_{S,ef}$ ) con respecto a la constante de Sieverts de red ( $K_S$ ) mencionada anteriormente. Por otra parte, la dinámica de transporte se vuelve más lenta, lo que se traduce en el decremento de la difusividad efectiva ( $D_{ef}$ ) con respecto a la difusividad de red mencionada anteriormente ( $D$ ). Consecuentemente, de acuerdo con las ecuaciones (3.4) y (3.6), la dependencia tipo Arrhenius de los parámetros queda de esta forma [50]:

$$D_{ef} = \frac{D}{1 + \frac{N_t}{N_1} \exp(E_t / R \cdot T)} \quad (3.10)$$

$$K_{S,ef} = K_S \cdot \left( 1 + \frac{N_t}{N_1} \exp(E_t / R \cdot T) \right) \quad (3.11)$$

En estas ecuaciones,  $N_t$  es la concentración de centros de trapping,  $N_1$  es la concentración de centros de disolución intersticial de red y  $E_t$  es la energía de ligadura de trapping.

Una vez se han obtenido los parámetros efectivos individuales para cada temperatura experimental, se observará un decremento en la difusividad (y un aumento en la solubilidad) previsiblemente en la zona de bajas temperaturas siempre que exista trapping. En este caso, se pueden llevar a cabo diferentes rutinas de ajuste con las Ecuaciones (3.4), (3.6), (3.10) y (3.11) con los parámetros de red  $D_0$ ,  $E_d$ ,  $K_{S,0}$  y  $E_s$  junto con los parámetros de trapping  $E_t$  y  $N_t$ , siempre dentro del rango de temperaturas correspondiente. En este caso se toma un valor de  $5,2 \cdot 10^{29}$  núcleos  $m^{-3}$  para la concentración de centros de disolución de red  $N_1$ , teniendo en cuenta que las aleaciones

férreas se asemejan a una estructura bcc donde el H ocupa sólo las posiciones intersticiales tetraédricas [51]. Este es un valor habitual utilizado en métodos numéricos basados en aproximaciones de equilibrio local y cinético [52].

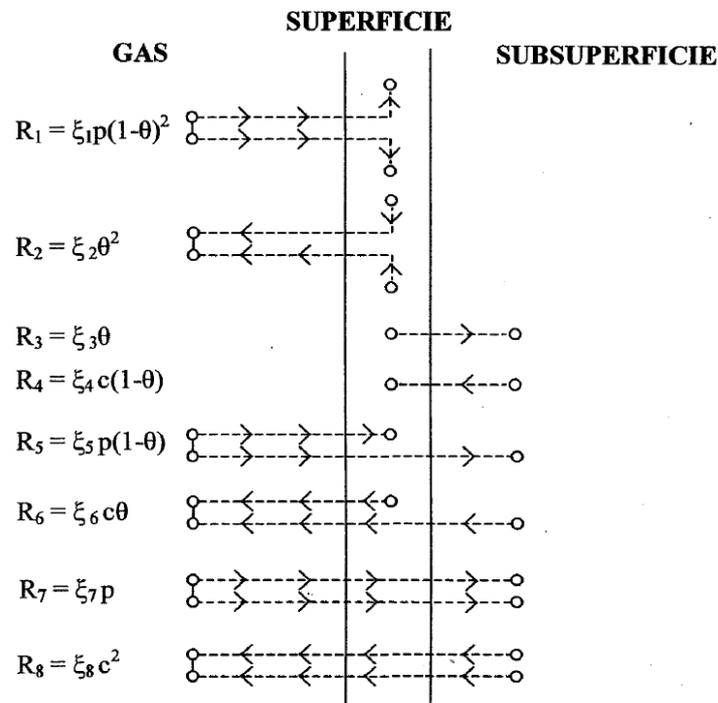
En cualquier caso, el fenómeno de trapping únicamente afecta a la etapa de régimen transitorio inicial (ver *Figura 3.2*). En consecuencia, el régimen estacionario de permeación no se ve afectado por el trapping y, tal y como se puede deducir combinando las Ecuaciones (3.7), (3.10) y (3.11), se establece que la relación entre los tres parámetros de transporte citados es la siguiente:

$$\Phi = D_{\text{ef}} \cdot K_{\text{S,ef}} \quad (3.12)$$

### 3.2.2. Régimen superficial

Tal y como se ha comentado anteriormente, en algunas ocasiones se ha comprobado experimentalmente y se ha estudiado de forma teórica [53] que bajo ciertas condiciones el transporte de hidrógeno a través de materiales metálicos se produce en régimen superficial. Estas condiciones suelen implicar niveles de presión de carga bajos, presencia de impurezas en el material, oxidación de las superficies del material, etc. A menudo se ha detectado una transición de régimen difusivo a régimen superficial en el mismo material al experimentar con rangos de presiones bajas. Este cambio en el régimen de transporte es muy sensible a las condiciones físico-químicas de las superficies de los materiales. Además, las tasas de permeación a muy bajas presiones suelen ser difíciles de cuantificar de manera fiable [54].

En los casos en los que el régimen de transporte se encuentre limitado por las reacciones superficiales de adsorción-disociación y desorción-recombinación se hablará de régimen superficial. La *Figura 3.8* muestra un análisis más exhaustivo de los procesos elementales que tienen lugar en la superficie del material.



*Figura 3.8. Procesos elementales en la superficie del material [18].*

Cada proceso elemental  $j = 1, 2, \dots, 8$ , lleva asociada una tasa de reacción  $R_j$  (número de eventos por unidad de tiempo). Dichas tasas de reacción se definen en función de la presión parcial de hidrógeno en la superficie,  $p$ , de la concentración de hidrógeno en la subsuperficie,  $c$ , y del factor de cobertura superficial,  $\theta$ , que denota la fracción de huecos libres superficiales ocupados por átomos de hidrógeno:

$$\theta = \frac{N_H}{N_S} \quad (3.13)$$

donde  $N_S$  representa el número total de huecos de adsorción superficiales y  $N_H$  el número de dichos huecos ocupados por átomos de hidrógeno [43].

De igual forma, cada proceso tiene asociada una constante cinética fenomenológica,  $\zeta_j$ . Se trata de una relación de proporcionalidad en función de la energía de activación de cada proceso elemental y que depende únicamente de la temperatura. Se indican a continuación los valores de la energía de activación de cada proceso basado en el análisis energético de la *Figura 3.4* para un material endotérmico [18]:

- (1)  $\zeta_1: 2 \cdot E_C$
- (2)  $\zeta_2: 2 \cdot (E_{ch} + E_C)$
- (3)  $\zeta_3: E_{ch} + E_s + E_B$
- (4)  $\zeta_4: E_B$
- (5)  $\zeta_5: E_C + E_s + E_B$
- (6)  $\zeta_6: E_{ch} + E_C + E_B$
- (7)  $\zeta_7: 2 \cdot (E_s + E_B)$
- (8)  $\zeta_8: 2 \cdot E_B$

Los procesos (5), (6), (7) y (8) únicamente son importantes con factores de cobertura elevados ( $\theta \approx 1$ ). En ellos los átomos pasan directamente del estado molecular a la subsuperficie del material (o a la inversa), sin pasar por posiciones de adsorción (desorción). En los regímenes superficiales más comunes las condiciones de presión y temperatura reinantes conllevan factores de cobertura bajos ( $\theta \ll 1$ ), por lo que dichos procesos son despreciables.

Por otra parte, si existe un equilibrio entre las posiciones de adsorción en la superficie y los huecos intersticiales en la subsuperficie [55] el factor de cobertura superficial es proporcional a la concentración de hidrógeno en la subsuperficie ( $\theta \propto c$ ). De esta forma los procesos (3) y (4) se equilibran entre sí.

De esta forma, solo quedan para el balance efectivo los procesos (1) y (2). El proceso (1), para valores de los factores de cobertura bajos ( $\theta \ll 1$ ), se puede considerar proporcional a la presión parcial de hidrógeno en la superficie,  $p$ . Por su parte, el proceso (2) es proporcional al factor de cobertura al cuadrado,  $\theta^2$ . Asumiendo la mencionada proporcionalidad entre el factor de cobertura superficial y la concentración de hidrógeno en la subsuperficie, se puede deducir que el proceso (2) es proporcional al cuadrado de la concentración de hidrógeno en la subsuperficie,  $c^2$ . Así, la evaluación conjunta de todos los procesos singulares para regímenes superficiales se simplifica, quedando un flujo superficial como combinación lineal de un flujo de adsorción dependiente de  $p$  y de un flujo de recombinación dependiente de  $c^2$ :

$$J = \sigma k_1 \cdot p - \sigma k_2 \cdot c^2 \quad (3.14)$$

donde  $\sigma k_1$  es la constante de adsorción que aparece en la Ecuación (3.2) y  $\sigma k_2$  es la constante de recombinación ya mencionada también con anterioridad en la descripción del método de permeación (se denominan constantes de tasas superficiales o directamente constantes superficiales). Es decir, el flujo neto de hidrógeno en regímenes superficiales se puede evaluar como la diferencia entre la adsorción disociativa y la desorción recombinativa. Cabe destacar que, si bien  $\sigma$  hace referencia a la rugosidad superficial, cociente entre el área real y el área geométrica de la superficie tomado como valor constante, en los modelos correspondientes a regímenes superficiales se calculan los valores totales tanto de la constante de recombinación  $\sigma k_1$  como de la constante de recombinación  $\sigma k_2$ .

Si se expone el material a una presión parcial de hidrógeno,  $p$ , durante un tiempo suficientemente elevado como para alcanzar el estado de saturación, se alcanzará una concentración de equilibrio,  $c_{eq}$ , en el seno del material, que coincidirá con la concentración de hidrógeno en la subsuperficie. En esta situación no existirá flujo neto, por lo que la Ecuación (3.14) quedaría:

$$0 = \sigma k_1 \cdot p - \sigma k_2 \cdot c_{\text{eq}}^2 \quad (3.15)$$

En dicha situación de equilibrio debe verificarse la ley de Sieverts descrita en la Ecuación (3.5), por lo que la relación entre las constantes superficiales y la constante de Sieverts para regímenes superficiales se puede escribir de esta forma:

$$K_S = \sqrt{\frac{\sigma k_1}{\sigma k_2}} \quad (3.16)$$

Resulta importante recalcar que si se conoce la constante de Sieverts, es suficiente con conocer una constante superficial para obtener la otra a través de la Ecuación (3.16). En la mayoría de los casos este ha sido el procedimiento habitual para el cálculo de las constantes superficiales [18]. Tradicionalmente se ha calculado de forma teórica la constante de adsorción  $\sigma k_1$  mediante la teoría molecular cinética para luego obtener la constante de recombinación  $\sigma k_2$  a través de la constante de Sieverts. En algunos casos el cálculo se ha circunscrito a los procesos (1) y (2) [56] mientras que en otros se han considerado como procesos dominantes los procesos identificados como (5) y (6) [57]. Las diferencias entre los resultados de ambos modelos se han analizado en trabajos posteriores [58].

La medida experimental de regímenes superficiales resulta complicada ya que suele ser necesario trabajar con presiones de carga muy bajas, del orden de decenas de pascales, para registrar variaciones de presión en la zona de baja presión del orden de milipascales [59]. Si bien no es el objeto de la presente tesis, conviene resaltar que la instalación de permeación descrita se ha empleado satisfactoriamente para medidas de permeación en regímenes superficiales tanto mediante permeación directa como mediante permeación inversa, tanto en aceros austeníticos (SS316) [60] como en aceros ferríticos-martensíticos de activación reducida (Eurofer) [61].

### 3.3 Modelo teórico de simulación: permeación en régimen difusivo

Resulta importante recalcar que el modelo desarrollado en este apartado se corresponde con el régimen difusivo que, como se verá más adelante, es el obtenido experimentalmente con todas las muestras ensayadas. Además de para regímenes difusivos, otros autores han desarrollado modelos de permeación también para regímenes superficiales e intermedios [18].

A continuación se explica la obtención de la expresión teórica que relaciona el incremento de presión con el tiempo en la región de baja presión en función de los mencionados parámetros de transporte.

Las muestras son discos finos con una relación muy alta de su superficie circular expuesta al gas con respecto a la longitud que debe atravesar el propio gas a través del seno del material. De esta forma se puede modelizar el sistema como si se tratase de una membrana infinita con la difusión de gas produciéndose en la dirección perpendicular a la superficie de la muestra.

La Figura 3.9 muestra un esquema del transporte de gas a través de una lámina de material con un espesor  $d$  determinado. La muestra se expone en un lado a una presión de carga de gas determinada,  $p_h$ , mientras que el otro lado se mantiene en condiciones de vacío, es decir a muy bajas presiones,  $p_l$ .

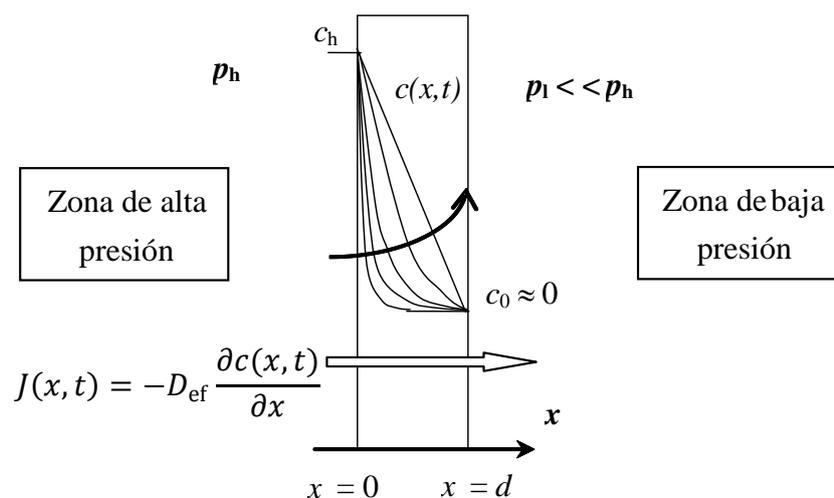


Figura 3.9. Esquema del proceso de permeación a través de una lamina 1-D.  
 $p_h$  - presión de carga;  $p_l$  - baja presión;  $d$  - espesor de la lámina;  $J(x,t)$  - flujo difusivo;  
 $c(x,t)$  - concentración de gas

La concentración de hidrógeno ( $c(x,t)$ ) en cada posición (coordenada  $x$ ) y en cada momento ( $t$ ) puede determinarse resolviendo la segunda ley de Fick para una lámina unidimensional.

$$\frac{\partial c(x,t)}{\partial t} = D_{\text{ef}} \frac{\partial^2 c(x,t)}{\partial x^2} \quad (3.17)$$

Las condiciones de contorno para este caso son las siguientes:

- 1ª condición de contorno:  $c(x=0,t) = c_h$ ; desde el instante inicial, en la región más cercana a la superficie la concentración de gas toma el valor de equilibrio final correspondiente al estado de saturación, valor proporcionado por la ley de Sieverts:

$$c_h = K_{\text{S,ef}} \cdot p_h^{0.5} \quad (3.18)$$

- 2ª condición de contorno:  $c(x=d,t) = 0$ ; la concentración de gas en la zona de baja presión es despreciable en comparación con la concentración de gas en la zona de alta presión ( $c_0 \ll c_h$ ). Esto equivale a decir que la presión de la zona de baja presión es despreciable frente a la de alta ( $p_l \ll p_h$ ), y en consecuencia:

$$c_0 = K_{\text{S,ef}} \cdot p_l^{0.5} \approx 0 \quad (3.19)$$

La condición inicial en este caso indica que al inicio del ensayo la muestra se encuentra en condiciones de ultra-alto vacío sin ninguna cantidad de hidrógeno disuelto en el seno del material:

$$c(x > 0, t = 0) = 0 \quad (3.20)$$

La solución analítica a la Ecuación (3.17) de acuerdo con las mencionadas condiciones de contorno y condición inicial es la siguiente [62,63]:

$$c(x,t) = c_h \left( 1 - \frac{x}{d} \right) - \frac{2c_h}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n} \sin\left(\frac{n \cdot \pi \cdot x}{d}\right) \exp\left(-D_{\text{ef}} \frac{n^2 \cdot \pi^2}{d^2} t\right) \quad (3.21)$$

El flujo resultante hacia la región de baja presión se puede evaluar por medio de la 1ª ley de Fick (Ecuación (3.3)), y para el caso unidimensional que nos ocupa resulta:

$$J(x=d,t) = -D_{\text{ef}} \left. \frac{\partial c(x,t)}{\partial x} \right|_{x=d} = \frac{D_{\text{ef}} \cdot K_{\text{S,ef}} \cdot p_{\text{h}}^{0.5}}{d} \left[ 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp\left(-D_{\text{ef}} \frac{n^2 \cdot \pi^2}{d^2} t\right) \right] \quad (3.22)$$

A partir de esta expresión el flujo en estado estacionario es el previsto por la ley de Richardson o ley de permeación [18]. En efecto, de acuerdo con esta ley el flujo difusivo que atraviesa la lámina una vez alcanzado el estado estacionario, es decir cuando el perfil de concentraciones permanece constante en el tiempo de manera que no existe acumulación ni pérdida neta de gas en el seno del material, se puede evaluar como:

$$J(x=d, t \rightarrow \infty) = \frac{D_{\text{ef}} \cdot K_{\text{S,ef}} \cdot p_{\text{h}}^{0.5}}{d} = \frac{\Phi}{d} \cdot p_{\text{h}}^{0.5} \quad (3.23)$$

El cumplimiento de esta ley, en concordancia con las Ecuaciones (3.1) y (3.9) ya comentadas anteriormente, es el criterio fundamental para garantizar el régimen de transporte difusivo: en régimen de transporte difusivo el flujo de gas en estado estacionario es proporcional a la presión de gas con una potencia de 0,5.

El inventario total de gas ( $I(t)$ ) que permea a través de la membrana hacia la zona de baja presión se evalúa teniendo en cuenta todo el gas pasante a través de la superficie  $x = d$  durante el periodo de tiempo  $t$  considerado y teniendo en cuenta el área de la superficie de la muestra  $A_s$ :

$$I(t) = A_s \int_0^t J(d, t') dt' = \frac{\Phi \cdot p_{\text{h}}^{0.5}}{d} A_s \cdot t + \frac{2 \cdot \Phi \cdot p_{\text{h}}^{0.5} \cdot d}{\pi^2 \cdot D_{\text{ef}}} A_s \left[ \sum_{n=1}^{\infty} \left( \frac{(-1)^n}{n^2} \right) - \sum_{n=1}^{\infty} \left( \frac{(-1)^n}{n^2} \exp\left(-D_{\text{ef}} \frac{n^2 \cdot \pi^2}{d^2} t\right) \right) \right] \quad (3.24)$$

Si se considera ahora la serie que contiene recíprocos de potencias de enteros positivos correspondiente [64]:

$$I(t) = \frac{\Phi \cdot p_{\text{h}}^{0.5}}{d} A_s \cdot t - \frac{\Phi \cdot p_{\text{h}}^{0.5} \cdot d}{6 \cdot D_{\text{ef}}} A_s - \frac{2 \cdot \Phi \cdot p_{\text{h}}^{0.5} \cdot d}{\pi^2 \cdot D_{\text{ef}}} A_s \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n^2} \exp\left(-D_{\text{ef}} \frac{n^2 \cdot \pi^2}{d^2} t\right) \quad (3.25)$$

Teniendo en cuenta ahora la aproximación de la ley de los gases ideales, el incremento de presión en la zona de baja presión debido a ese aumento de gas es:

$$p(t) = \frac{R \cdot T_{ef}}{V_{ef}} \left[ \frac{\Phi \cdot p_h^{0.5}}{d} A_s \cdot t - \frac{\Phi \cdot p_h^{0.5} \cdot d}{6 \cdot D_{ef}} A_s - \frac{2 \cdot \Phi \cdot p_h^{0.5} \cdot d}{\pi^2 \cdot D_{ef}} A_s \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n^2} \exp\left(-D_{ef} \frac{n^2 \cdot \pi^2}{d^2} t\right) \right] \quad (3.26)$$

donde  $V_{ef}$  es el volumen efectivo en el que el gas permeado queda retenido, es decir el volumen correspondiente a la región de baja presión, y  $T_{ef}$  es la temperatura normalizada a la que se encuentra dicho volumen. El volumen efectivo se mide de forma precisa en cada ensayo de permeación llevando a cabo una expansión a un volumen calibrado, tal y como se detalla a continuación.

En el esquema de la instalación de la *Figura 3.1* el volumen correspondiente a la región de baja presión ( $V_A$ ) y la temperatura a la que se encuentra ( $T_A$ ) son desconocidos. Antes de finalizar cada ensayo se lleva a cabo una expansión del gas que ha permeado a dicha región a un volumen de control calibrado y aislado ( $V_B$ ) que se encuentra a una temperatura uniforme ( $T_B$ ). Las presiones antes de la expansión ( $p_1$ ) y tras la expansión ( $p_2$ ) se miden a través de los medidores capacitivos indicados en la *Figura 3.1*. La cantidad de gas que ha permeado a través de la muestra expresada en moles debe ser la misma antes de la expansión ( $n$ ) y después de la misma ( $n_A + n_B$ , moles en el volumen  $V_A$  y moles en el volumen  $V_B$ ), por lo que, de acuerdo con la ley de los gases ideales, debe cumplirse que:

$$n = \frac{p_1 \cdot V_A}{R \cdot T_A} = n_A + n_B = \frac{p_2 \cdot V_A}{R \cdot T_A} + \frac{p_2 \cdot V_B}{R \cdot T_B} \quad (3.27)$$

Simplificando, se obtiene que:

$$\frac{V_A}{T_A} = \frac{p_2}{p_1 - p_2} \cdot \frac{V_B}{T_B} \quad (3.28)$$

Ya que la temperatura  $T_A$  no es uniforme en todo el volumen se recomienda utilizar una temperatura de normalización  $T_{ef}$  (293,15 K en este caso) para evaluar el volumen efectivo correspondiente, de forma que:

$$\frac{V_A}{T_A} = \frac{p_2}{p_1 - p_2} \cdot \frac{V_B}{T_B} = \frac{V_{ef}}{T_{ef}} \quad (3.29)$$

Así, el volumen efectivo queda:

$$V_{ef} = \frac{p_2}{p_1 - p_2} \cdot \frac{T_{ef}}{T_B} \cdot V_B \quad (3.30)$$

De esta forma el número de moles de gas que ha permeado a través de la muestra se puede calcular mediante la diferencia de presiones antes y después de la expansión al volumen de expansión calibrado:

$$n(t) = \frac{p(t) \cdot V_{ef}}{R \cdot T_{ef}} = \frac{p(t)}{R} \cdot \frac{p_2}{p_1 - p_2} \cdot \frac{V_B}{T_B} \quad (3.31)$$

La variación de presión en la zona de baja presión debida a la permeación del gas a través de la muestra, Ecuación (3.26), muestra dos zonas diferenciadas correspondientes a la etapa del régimen transitorio inicial y a la etapa subsiguiente del régimen estacionario de permeación. La caracterización del estado estacionario se puede obtener imponiendo un periodo de tiempo elevado ( $t \rightarrow \infty$ ) en la citada ecuación:

$$p_{\infty}(t) = \frac{R \cdot T_{ef}}{V_{ef}} \left( \frac{\Phi \cdot p_h^{0.5}}{d} A_s \cdot t - \frac{\Phi \cdot p_h^{0.5} \cdot d}{6 \cdot D_{ef}} A_s \right) \quad (3.32)$$

Esta expresión se corresponde con el flujo del estado estacionario expresado en la Ecuación (3.23) y matemáticamente representa la ecuación de la recta mostrada en la zona de la derecha de la *Figura 3.2*. Esta línea corta al eje de abscisas en un valor de la coordenada conocido como tiempo de retardo o “time-lag” y que puede obtenerse a partir de la Ecuación (3.32) con  $p = 0$ :

$$\tau_L = \frac{d^2}{6 \cdot D_{ef}} \quad (3.33)$$

Partiendo del registro experimental de las variaciones de presión en la zona de baja presión con el tiempo se pueden obtener los parámetros de transporte de dos maneras distintas:

- Ajuste lineal por mínimos cuadrados de la curva en la región de permeación en estado estacionario, Ecuación (3.32), mediante la recta  $p(t) = a + b \cdot t$ . En este caso, el valor de la permeabilidad ( $\Phi$ ) se obtiene mediante la pendiente  $b$  de la recta, la difusividad ( $D_{\text{ef}}$ ) viene dada por el valor del tiempo de retardo y la constante de Sieverts ( $K_{\text{S,ef}}$ ) se obtiene a través de la Ecuación (3.12):

$$\Phi = \frac{b \cdot V_{\text{ef}} \cdot d}{R \cdot T_{\text{ef}} \cdot A \cdot p_{\text{h}}^{0.5}} \quad (3.34)$$

$$D_{\text{ef}} = \frac{d^2}{6 \cdot \tau_{\text{L}}} \quad (3.35)$$

- Ajuste no lineal por mínimos cuadrados mediante el método de Levenberg–Marquardt [65] de la curva en toda la región, tanto transitorio como estacionario, de acuerdo con la expresión general, Ecuación (3.26), y tomando dos parámetros de transporte, permeabilidad,  $\Phi$ , y difusividad,  $D_{\text{ef}}$ , por ejemplo, como parámetros de ajuste. El tercer parámetro de transporte, la constante de Sieverts,  $K_{\text{S,ef}}$ , en este caso, se obtiene a través de la Ecuación (3.12).

## CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este apartado se presentan los resultados experimentales de la permeabilidad del hidrógeno para cada una de las nueve aleaciones férricas proporcionadas por EFDA y ensayadas mediante la técnica de permeación descrita anteriormente.

En líneas generales el procedimiento general se ha repetido en cada una de las muestras. El personal técnico del CIEMAT se ha encargado de cortar los lingotes originales proporcionados por EFDA para obtener muestras de la geometría adecuada (discos de pequeño espesor) que permitieran ser ensayadas en la instalación de permeación de la UPV/EHU. En todos los casos, tras el corte mediante sierra cortadora de discos de diamante, se ha llevado a cabo un pulido a espejo por ambas caras del disco sujeto mediante parafina a un cilindro de vidrio, siguiendo la misma secuencia mediante papeles abrasivos de grano cada vez más fino (320, 600, 1200 y 4000). El pulido con paño final se ha llevado a cabo también de forma secuencial con pasta de diamante de 3  $\mu\text{m}$ , 1  $\mu\text{m}$  y 0,25  $\mu\text{m}$ . Tras calentar a 80 °C la muestra se despegó del cilindro de vidrio para proceder a su limpieza: baño en ultrasonidos con acetona, limpieza con agua y jabón y baño en ultrasonidos con etanol y secado final con aire caliente. Una vez recibida la muestra en la UPV/EHU, se procede a un nuevo proceso de limpieza mediante baño en ultrasonidos con acetona, secado y baño en ultrasonidos con alcohol isopropílico. A continuación se procede al montaje en la columna de permeación y se calienta a 550 °C en condiciones de ultra-alto vacío.

Dentro del marco de investigación en el que se obtuvieron las muestras ensayadas, se debía analizar la posible permeación de helio a través de las mismas. Si bien dichas medidas con helio no son objeto de esta tesis, condicionan el desarrollo de los primeros ensayos de permeación de hidrógeno ya que, con objeto de poder aumentar la señal de permeación de helio a través de la muestra, inicialmente se montaron muestras con espesores muy finos (muestras de Fe, FeC). Una vez constatada la no permeabilidad del helio con estas primeras muestras, se decidió centrar los ensayos en la permeabilidad del hidrógeno y se montaron muestras de mayor espesor (en torno a 1 mm) para optimizar la señal de permeación de hidrógeno dentro del rango de temperaturas y presiones ensayadas. En cualquier caso en todas las muestras se alternaron ensayos con hidrógeno y helio a diferentes temperaturas y presiones de carga.

Se debe destacar que el hecho de haber introducido helio en la instalación no afecta en absoluto a los resultados mostrados en esta tesis para la permeabilidad del hidrógeno en las aleaciones férreas. Prueba de ello son los bajos tiempos de bombeo necesarios para extraer el helio del sistema una vez realizada la carga y la constatación del régimen predominantemente difusivo para los ensayos de permeación de hidrógeno en todos los casos. Es más, los ensayos correspondientes a la aleación Fe se han repetido con dos muestras distintas del mismo lingote. Con la primera muestra se alternaron ensayos con helio e hidrógeno mientras que con la segunda, prácticamente 4 años más tarde, solo se trabajó con hidrógeno. Como se mostrará, la repetibilidad de los resultados de la permeación del hidrógeno es completa, descartándose influencia alguna por la presencia de helio.

En aras de la claridad, todos los resultados que se muestran en esta tesis hacen referencia únicamente a los ensayos de permeación relacionados con la permeación de hidrógeno. Es decir, se enumeran, muestran y analizan los ensayos llevados a cabo con cargas de hidrógeno. Los ensayos llevados a cabo con cargas de helio no se tienen en cuenta.

## 4.1 Resultados obtenidos para la permeabilidad de cada aleación

### 4.1.1 Fe

Tal y como se ha citado anteriormente, se han llevado a cabo ensayos de permeación de hidrógeno en dos muestras de Fe, denominadas a partir de ahora Fe(A) y Fe(B). Ambas muestras pertenecen al mismo lingote original proporcionado por EFDA (ver apartado 2.4) y tan solo difieren en el espesor, siendo la composición metalúrgica y las características microestructurales las mismas.

#### 4.1.1.1 Fe(A)

Se resumen a continuación los datos más relevantes de la muestra ensayada:

- Masa:  $m = 0,4249$  g
- Espesor:  $d = 0,57$  mm
- Diámetro de la muestra:  $d_M = 10,9$  mm
- Diámetro efectivo de permeación:  $d_P = 3,0$  mm
- Fecha de montaje de la columna: 06/10/2009
- Cronología de los ensayos: desde 19/10/2009 hasta 16/02/2010
- Rango de presiones ensayado: 0,01 bar ÷ 1,5 bar
- Rango de temperaturas ensayado: 550 °C ÷ 150 °C
- Ensayos considerados: 40

La secuencia de temperaturas en °C de los ensayos considerados fue: 500-550-450-400-325-250-200-150. La *Tabla 4.1* muestra los ensayos analizados ordenados por presiones de carga crecientes dentro de cada uno de los bloques de temperatura. En dicha tabla además de los valores de temperatura y presión de carga ensayados se muestran los valores de permeabilidad ( $\Phi$ ) y flujo ( $J$ ) obtenidos mediante los dos ajustes descritos en el capítulo anterior.

Fe(A)_EFDA						
ensayo	[Pa]	[°C]	[mol m <sup>-1</sup> Pa <sup>-1/2</sup> s <sup>-1</sup> ]	[mol m <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> ]	[mol m <sup>-1</sup> Pa <sup>-1/2</sup> s <sup>-1</sup> ]	[mol m <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> ]
	$p_h$	$T$	$\Phi$	$J$	$\Phi$ (lineal)	$J$ (lineal)
Fe(A)25	1507	502	1,24E-10	8,45E-06	1,29E-10	8,75E-06
Fe(A)24	4991	502	1,36E-10	1,68E-05	1,37E-10	1,70E-05
Fe(A)11	9754	502	1,30E-10	2,25E-05	1,31E-10	2,26E-05
Fe(A)21	9976	502	1,32E-10	2,31E-05	1,34E-10	2,35E-05
Fe(A)22	25188	502	1,39E-10	3,88E-05	1,40E-10	3,91E-05
Fe(A)19	51043	502	1,42E-10	5,63E-05	1,43E-10	5,65E-05
Fe(A)13	100300	502	1,35E-10	7,48E-05	1,39E-10	7,69E-05
Fe(A)04	101151	501	1,58E-10	8,79E-05	1,58E-10	8,80E-05
<b>Fe(A)14</b>	<b>149332</b>	<b>502</b>	<b>1,52E-10</b>	<b>1,03E-04</b>	<b>1,56E-10</b>	<b>1,06E-04</b>
Fe(A)42	858	550	1,61E-10	8,25E-06	1,57E-10	8,06E-06
Fe(A)41	2072	550	1,73E-10	1,38E-05	1,71E-10	1,36E-05
Fe(A)44	4556	550	1,77E-10	2,10E-05	1,80E-10	2,13E-05
Fe(A)37	9751	550	1,80E-10	3,12E-05	1,82E-10	3,15E-05
Fe(A)35	24694	551	1,92E-10	5,28E-05	1,92E-10	5,30E-05
Fe(A)34	50913	551	1,89E-10	7,50E-05	1,91E-10	7,56E-05
Fe(A)32	100826	553	1,89E-10	1,05E-04	1,91E-10	1,07E-04
Fe(A)28	150083	551	1,88E-10	1,28E-04	1,94E-10	1,32E-04
<b>Fe(A)30</b>	<b>150170</b>	<b>551</b>	<b>1,89E-10</b>	<b>1,29E-04</b>	<b>1,95E-10</b>	<b>1,33E-04</b>
Fe(A)49	4662	449	7,52E-11	9,01E-06	7,73E-11	9,26E-06
Fe(A)47	9966	453	8,80E-11	1,54E-05	8,95E-11	1,57E-05
Fe(A)46	51171	453	9,53E-11	3,78E-05	9,69E-11	3,85E-05
<b>Fe(A)45</b>	<b>100665</b>	<b>453</b>	<b>9,62E-11</b>	<b>5,36E-05</b>	<b>9,82E-11</b>	<b>5,47E-05</b>
Fe(A)48	100718	449	8,12E-11	4,52E-05	8,41E-11	4,68E-05
Fe(A)50	4989	399	5,16E-11	6,40E-06	5,23E-11	6,49E-06
Fe(A)51	9959	400	5,72E-11	1,00E-05	5,77E-11	1,01E-05
Fe(A)52	51047	400	5,47E-11	2,17E-05	5,54E-11	2,20E-05
<b>Fe(A)53</b>	<b>100326</b>	<b>400</b>	<b>5,97E-11</b>	<b>3,32E-05</b>	<b>6,08E-11</b>	<b>3,38E-05</b>
Fe(A)56	4998	325	2,07E-11	2,57E-06	2,21E-11	2,74E-06
Fe(A)57	9725	325	2,66E-11	4,60E-06	2,74E-11	4,73E-06
Fe(A)55	49063	325	2,84E-11	1,13E-05	2,85E-11	1,13E-05
<b>Fe(A)54</b>	<b>100369</b>	<b>324</b>	<b>2,84E-11</b>	<b>1,58E-05</b>	<b>2,89E-11</b>	<b>1,61E-05</b>
Fe(A)62	4996	250	1,09E-11	1,35E-06	1,08E-11	1,34E-06
Fe(A)59	5003	250	8,74E-12	1,08E-06	8,70E-12	1,08E-06
Fe(A)60	9458	250	7,58E-12	1,32E-06	8,88E-12	1,55E-06
Fe(A)61	50792	250	1,07E-11	4,21E-06	1,07E-11	4,23E-06
<b>Fe(A)58</b>	<b>100161</b>	<b>250</b>	<b>9,76E-12</b>	<b>5,42E-06</b>	<b>1,01E-11</b>	<b>5,62E-06</b>
Fe(A)64	50179	201	4,22E-12	1,66E-06	4,13E-12	1,62E-06
Fe(A)65	51005	202	4,41E-12	1,75E-06	4,41E-12	1,75E-06
<b>Fe(A)63</b>	<b>100189</b>	<b>201</b>	<b>3,96E-12</b>	<b>2,20E-06</b>	<b>4,47E-12</b>	<b>2,48E-06</b>
<b>Fe(A)66</b>	<b>100798</b>	<b>150</b>	<b>1,48E-12</b>	<b>8,25E-07</b>	<b>1,46E-12</b>	<b>8,12E-07</b>

Tabla 4.1. Resumen de los ensayos realizados para la muestra Fe(A).

El análisis de los resultados permite afirmar que el proceso de permeación de hidrógeno a través de la muestra ha tenido lugar mediante un régimen predominantemente difusivo con relaciones de  $J - p_h$  con potencias cercanas a 0,5. La Figura 4.1 muestra dicha relación para cada una de las temperaturas analizadas mediante el método de regresión lineal. Como se puede observar, las potencias obtenidas (0,54-0,54-0,55-0,53-0,58-0,53-0,57) corroboran el régimen predominantemente difusivo anteriormente mencionado.

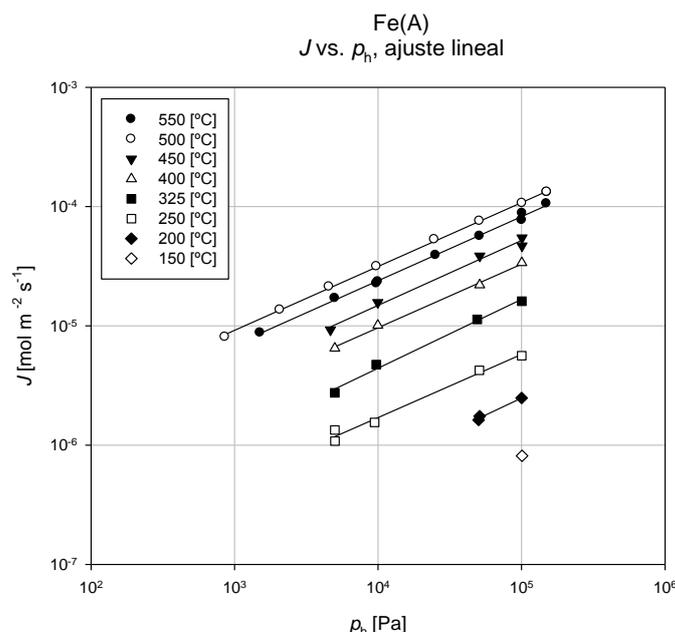


Figura 4.1. Relaciones entre flujo y presión de carga ( $J - p_h$ ) para la aleación Fe(A):

$$550 \text{ }^\circ\text{C}, J \propto p_h^{0,54}; 500 \text{ }^\circ\text{C}, J \propto p_h^{0,54}; 450 \text{ }^\circ\text{C}, J \propto p_h^{0,55}; 400 \text{ }^\circ\text{C}, J \propto p_h^{0,53};$$

$$325 \text{ }^\circ\text{C}, J \propto p_h^{0,58}; 250 \text{ }^\circ\text{C}, J \propto p_h^{0,53}; 200 \text{ }^\circ\text{C}, J \propto p_h^{0,57}; 150 \text{ }^\circ\text{C}.$$

De acuerdo con el modelo correspondiente a régimen difusivo desarrollado en el capítulo anterior, a continuación se muestran en representación semilogarítmica los resultados de la permeabilidad de hidrógeno frente al inverso de la temperatura donde queda de manifiesto la dependencia tipo Arrhenius.

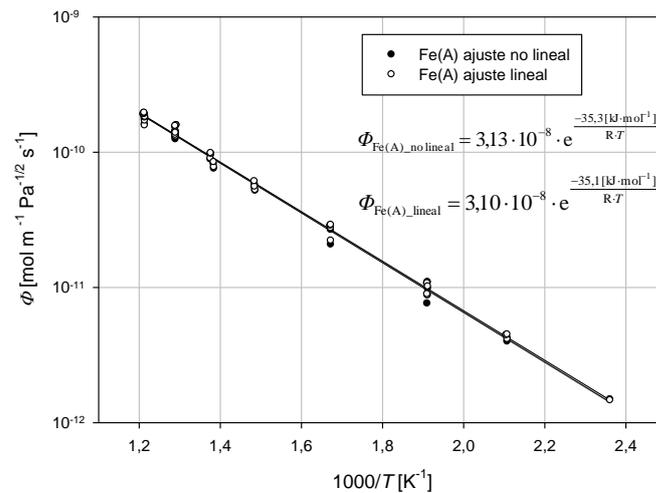
La Figura 4.2 muestra los resultados de permeabilidad teniendo en cuenta los 40 ensayos considerados y el ajuste exponencial correspondiente, tanto para el ajuste lineal como para el no lineal. Las parametrizaciones dan lugar a las siguientes ecuaciones:

- Ajuste no lineal:  $\Phi_{\text{Fe(A)}} [\text{mol} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1/2} \cdot \text{s}^{-1}] = 3,13 \cdot 10^{-8} \cdot e^{\frac{-35,3 [\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}]}{R \cdot T}}$
- Ajuste lineal:  $\Phi_{\text{Fe(A)}} [\text{mol} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1/2} \cdot \text{s}^{-1}] = 3,10 \cdot 10^{-8} \cdot e^{\frac{-35,1 [\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}]}{R \cdot T}}$

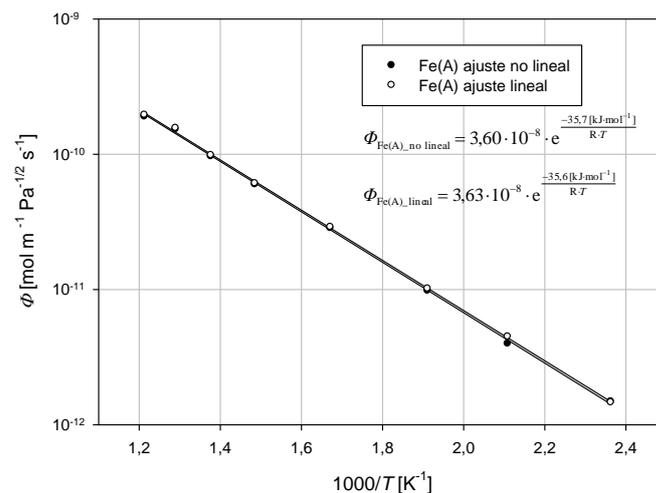
Teniendo en cuenta que a mayores presiones de carga los fenómenos superficiales tienen menor influencia, se ha llevado a cabo un nuevo ajuste de la permeabilidad considerando únicamente las presiones de carga más elevadas para cada temperatura ensayada. De esta forma se consigue minimizar el efecto de los fenómenos superficiales durante la permeación y se caracteriza de manera más fiel los parámetros

correspondientes al régimen difusivo en el seno de la muestra. Dicho ajuste se muestra en la *Figura 4.3*. En este caso, las parametrizaciones dan lugar a las siguientes ecuaciones:

- Ajuste no lineal:  $\Phi_{\text{Fe}} [\text{mol} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1/2} \cdot \text{s}^{-1}] = 3,60 \cdot 10^{-8} \cdot e^{\frac{-35,7 [\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}]}{R \cdot T}}$
- Ajuste lineal:  $\Phi_{\text{Fe}} [\text{mol} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1/2} \cdot \text{s}^{-1}] = 3,63 \cdot 10^{-8} \cdot e^{\frac{-35,6 [\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}]}{R \cdot T}}$



*Figura 4.2. Dependencia tipo Arrhenius de la permeabilidad para la muestra Fe(A): ajuste no lineal y ajuste lineal con los 40 ensayos considerados.*



*Figura 4.3. Dependencia tipo Arrhenius de la permeabilidad para la muestra Fe(A): ajuste no lineal y ajuste lineal considerando únicamente las presiones de carga más elevadas para cada temperatura ensayada.*

#### 4.1.1.2 Fe(B)

Se debe destacar que con esta muestra no se ha llevado a cabo ningún ensayo con helio. Todos los ensayos se han realizado con cargas de hidrógeno. Se resumen a continuación los datos más relevantes de la muestra ensayada:

– Masa:	$m = 0,4946 \text{ g}$
– Espesor:	$d = 0,79 \text{ mm}$
– Diámetro de la muestra:	$d_M = 10,9 \text{ mm}$
– Diámetro efectivo de permeación:	$d_P = 3,8 \text{ mm}$
– Fecha de montaje de la columna:	23/07/2013
– Cronología de los ensayos:	desde 16/09/2013 hasta 21/10/2013
– Rango de presiones ensayado:	0,5 bar ÷ 1,5 bar
– Rango de temperaturas ensayado:	550 °C ÷ 150 °C
– Ensayos considerados:	33

La secuencia de temperaturas en °C de los ensayos considerados fue: 550-500-450-400-325-250-200-150. La *Tabla 4.2* muestra los ensayos analizados ordenados por presiones de carga crecientes dentro de cada uno de los bloques de temperatura. En dicha tabla además de los valores de temperatura y presión de carga ensayados se muestran los valores de permeabilidad y flujo obtenidos mediante los dos ajustes descritos en el capítulo anterior.

El análisis de los resultados permite afirmar que el proceso de permeación de hidrógeno a través de la muestra ha tenido lugar mediante un régimen predominantemente difusivo con relaciones de  $J - p_h$  con potencias cercanas a 0,5. La *Figura 4.4* muestra dicha relación para cada una de las temperaturas analizadas mediante el método de regresión lineal. Salvo para la temperatura más baja, las potencias obtenidas (0,51-0,52-0,55-0,52-0,54-0,60-0,52) corroboran el régimen predominantemente difusivo anteriormente mencionado.

Fe(B)_EFDA						
ensayo	[Pa]	[°C]	[mol m <sup>-1</sup> Pa <sup>-1/2</sup> s <sup>-1</sup> ]	[mol m <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> ]	[mol m <sup>-1</sup> Pa <sup>-1/2</sup> s <sup>-1</sup> ]	[mol m <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> ]
	$p_h$	$T$	$\Phi$	$J$	$\Phi$ (lineal)	$J$ (lineal)
Fe(B)17	50395	551	2,06E-10	5,86E-05	2,08E-10	5,91E-05
Fe(B)19	75915	551	2,07E-10	7,23E-05	2,09E-10	7,28E-05
Fe(B)18	100966	551	2,07E-10	8,34E-05	2,09E-10	8,42E-05
<b>Fe(B)15</b>	<b>149898</b>	<b>550</b>	<b>2,09E-10</b>	<b>1,02E-04</b>	<b>2,10E-10</b>	<b>1,03E-04</b>
Fe(B)21	50506	500	1,49E-10	4,24E-05	1,51E-10	4,28E-05
Fe(B)23	76558	500	1,48E-10	5,18E-05	1,50E-10	5,25E-05
Fe(B)24	101090	500	1,49E-10	6,00E-05	1,52E-10	6,10E-05
<b>Fe(B)22</b>	<b>150196</b>	<b>500</b>	<b>1,51E-10</b>	<b>7,39E-05</b>	<b>1,54E-10</b>	<b>7,53E-05</b>
Fe(B)26	49671	450	1,00E-10	2,82E-05	1,01E-10	2,86E-05
Fe(B)27	76289	450	1,02E-10	3,56E-05	1,03E-10	3,60E-05
Fe(B)29	101118	450	1,04E-10	4,17E-05	1,05E-10	4,27E-05
<b>Fe(B)28</b>	<b>150709</b>	<b>450</b>	<b>1,05E-10</b>	<b>5,16E-05</b>	<b>1,06E-10</b>	<b>5,22E-05</b>
Fe(B)31	50473	401	6,74E-11	1,92E-05	6,81E-11	1,94E-05
Fe(B)33	74721	401	6,77E-11	2,34E-05	6,82E-11	2,36E-05
Fe(B)34	101031	401	6,81E-11	2,74E-05	6,87E-11	2,77E-05
<b>Fe(B)32</b>	<b>150330</b>	<b>401</b>	<b>6,87E-11</b>	<b>3,37E-05</b>	<b>6,93E-11</b>	<b>3,40E-05</b>
Fe(B)36	50239	326	3,07E-11	8,71E-06	3,10E-11	8,79E-06
Fe(B)38	75742	326	3,05E-11	1,06E-05	3,08E-11	1,07E-05
Fe(B)37	101075	326	3,08E-11	1,24E-05	3,11E-11	1,25E-05
<b>Fe(B)39</b>	<b>150266</b>	<b>326</b>	<b>3,13E-11</b>	<b>1,54E-05</b>	<b>3,22E-11</b>	<b>1,58E-05</b>
Fe(B)41	50922	250	1,01E-11	2,89E-06	1,01E-11	2,89E-06
Fe(B)42	75468	250	1,09E-11	3,78E-06	1,09E-11	3,78E-06
Fe(B)44	100647	251	1,15E-11	4,62E-06	1,17E-11	4,71E-06
<b>Fe(B)43</b>	<b>150570</b>	<b>250</b>	<b>1,09E-11</b>	<b>5,34E-06</b>	<b>1,11E-11</b>	<b>5,47E-06</b>
Fe(B)47	50131	201	4,76E-12	1,35E-06	4,83E-12	1,37E-06
Fe(B)48	75429	201	5,09E-12	1,77E-06	5,11E-12	1,78E-06
Fe(B)49	100565	201	4,89E-12	1,96E-06	4,89E-12	1,96E-06
<b>Fe(B)45</b>	<b>150284</b>	<b>201</b>	<b>4,96E-12</b>	<b>2,43E-06</b>	<b>5,01E-12</b>	<b>2,46E-06</b>
Fe(B)51	51196	150	1,80E-12	5,16E-07	1,78E-12	5,11E-07
Fe(B)57	75302	150	1,29E-12	4,48E-07	1,32E-12	4,60E-07
Fe(B)53	75614	150	2,29E-12	7,98E-07	2,35E-12	8,19E-07
Fe(B)55	100619	150	1,60E-12	6,42E-07	1,64E-12	6,59E-07
<b>Fe(B)54</b>	<b>150501</b>	<b>150</b>	<b>1,35E-12</b>	<b>6,63E-07</b>	<b>1,37E-12</b>	<b>6,71E-07</b>

Tabla 4.2. Resumen de los ensayos realizados para la muestra de Fe(B).

De nuevo, de acuerdo con el modelo correspondiente a régimen difusivo desarrollado en el capítulo anterior, a continuación se muestran en representación semilogarítmica los resultados de la permeabilidad de hidrógeno frente al inverso de la temperatura donde queda de manifiesto la dependencia tipo Arrhenius.

La Figura 4.5 muestra los resultados de permeabilidad teniendo en cuenta los 33 ensayos considerados y el ajuste exponencial correspondiente, tanto para la modelización lineal como para la no lineal. Las parametrizaciones dan lugar a las siguientes ecuaciones:

- Ajuste no lineal:  $\Phi_{\text{Fe(B)}} [\text{mol} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1/2} \cdot \text{s}^{-1}] = 3,46 \cdot 10^{-8} \cdot e^{\frac{-35,0[\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}]}{R \cdot T}}$
- Ajuste lineal:  $\Phi_{\text{Fe(B)}} [\text{mol} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1/2} \cdot \text{s}^{-1}] = 3,49 \cdot 10^{-8} \cdot e^{\frac{-35,0[\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}]}{R \cdot T}}$

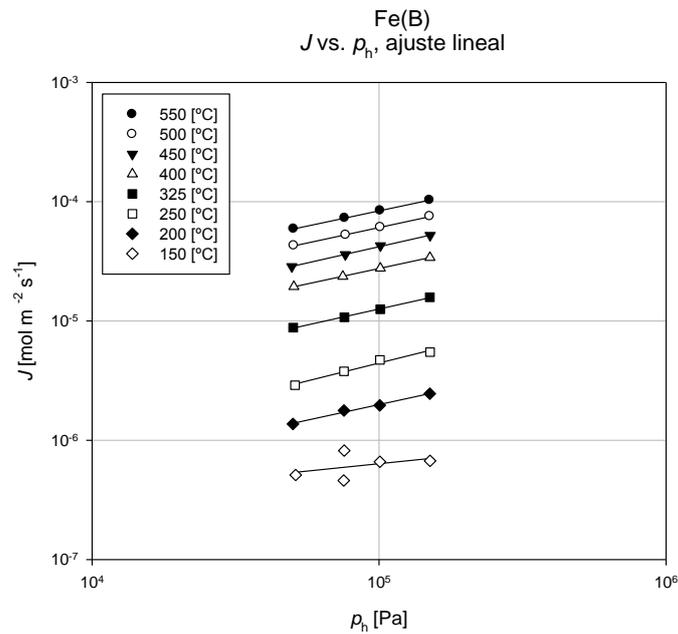


Figura 4.4. Relaciones entre flujo y presión de carga ( $J - p_h$ ) para la aleación Fe(B):

550 °C,  $J \propto p_h^{0,51}$ ; 500 °C,  $J \propto p_h^{0,52}$ ; 450 °C,  $J \propto p_h^{0,55}$ ; 400 °C,  $J \propto p_h^{0,52}$ ;  
 325 °C,  $J \propto p_h^{0,54}$ ; 250 °C,  $J \propto p_h^{0,60}$ ; 200 °C,  $J \propto p_h^{0,52}$ ; 150 °C,  $J \propto p_h^{0,25}$  (#).

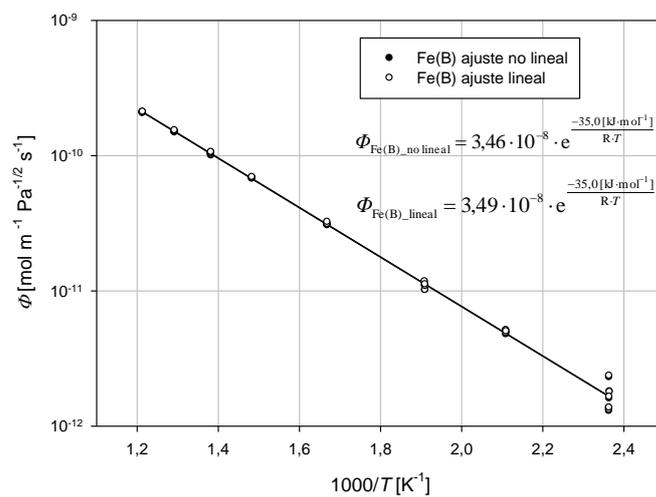
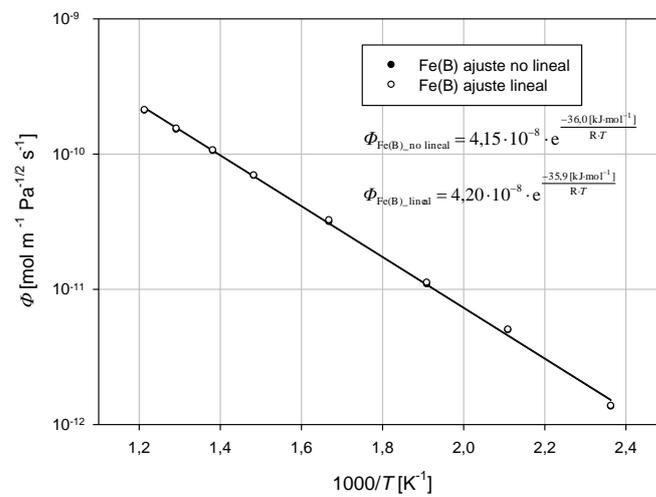


Figura 4.5. Dependencia tipo Arrhenius de la permeabilidad para la muestra Fe(B):  
 ajuste no lineal y ajuste lineal con los 33 ensayos considerados.

Al igual que en el caso anterior se han repetido los ajustes para las presiones de carga más elevadas dentro de cada temperatura ensayada. Dicho ajuste se muestra en la *Figura 4.6*. En este caso, las parametrizaciones dan lugar a las siguientes ecuaciones:

- Ajuste no lineal:  $\Phi_{\text{Fe(B)}} [\text{mol} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1/2} \cdot \text{s}^{-1}] = 4,15 \cdot 10^{-8} \cdot e^{\frac{-36,0 [\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}]}{R \cdot T}}$
- Ajuste lineal:  $\Phi_{\text{Fe(B)}} [\text{mol} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1/2} \cdot \text{s}^{-1}] = 4,20 \cdot 10^{-8} \cdot e^{\frac{-35,9 [\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}]}{R \cdot T}}$



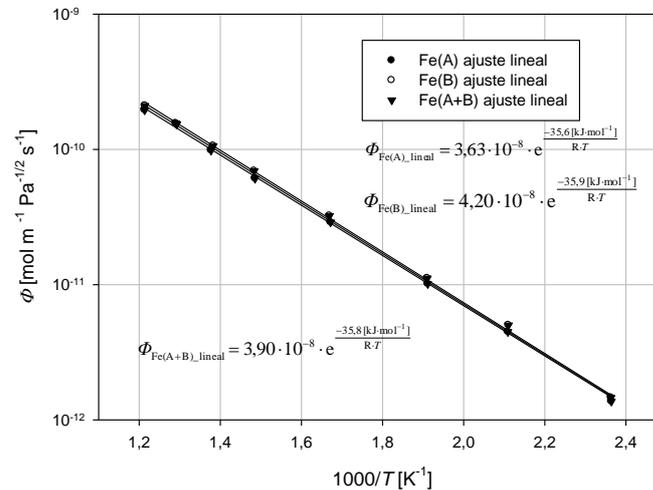
*Figura 4.6. Dependencia tipo Arrhenius de la permeabilidad para la muestra Fe(B): ajuste no lineal y ajuste lineal considerando únicamente las presiones de carga más elevadas para cada temperatura ensayada.*

#### 4.1.1.3 Fe(A) y Fe(B), resultado global

La determinación de la permeabilidad del hidrógeno en Fe resulta fundamental para el posterior análisis de la influencia de los componentes metalúrgicos dado que se trata del material “base” que permite la comparación directa de las propiedades. Dado que se han ensayado dos muestras de Fe con resultados prácticamente coincidentes y debido a que se han llevado a cabo en todos los casos dos ajustes por mínimos cuadrados (ajuste lineal y ajuste no lineal) se ha decidido partir de una única expresión tipo Arrhenius que permita analizar la citada influencia. Los criterios se mencionan a continuación:

- Tal y como se ha explicado en el capítulo anterior, la permeabilidad  $\phi$  viene definida por la pendiente de la parte lineal de la curva de permeación en régimen estacionario, independientemente del aspecto de la curva en régimen transitorio que sí afecta tanto a la difusividad,  $D$ , como a la constante de Sieverts,  $K_S$ . Si bien tanto los ajustes por mínimos cuadrados lineales como los no lineales muestran valores muy parecidos de la permeabilidad, la definición de la pendiente de la parte lineal de la curva de permeación es más precisa para el caso de ajuste lineal. Por esta razón serán las permeabilidades obtenidas en los ajustes lineales las que se tengan en cuenta.
- Con objeto de minimizar el efecto de los fenómenos superficiales en la caracterización del material se ha optado por tener en cuenta los resultados de los valores de la permeabilidad obtenidos para las presiones de carga más altas para cada temperatura ensayada, de forma que se caracteriza de manera más fiel el comportamiento del material inherente al régimen difusivo en el seno de la muestra.
- Tal y como se ha comentado, se han ensayado dos muestras de Fe con resultados prácticamente coincidentes con un intervalo de tiempo entre ambos ensayos de prácticamente cuatro años. Este hecho pone de manifiesto la repetibilidad de los ensayos de permeación. Dado que ambas muestras se pueden tomar como referencia se ha optado por tener en cuenta los resultados de ambas y llevar a cabo un ajuste único.

- La *Figura 4.7* muestra los ajustes lineales de cada una de las dos muestras de Fe ensayadas independientemente para los casos de presión de carga máxima en cada temperatura, así como el ajuste lineal común teniendo en cuenta ambas muestras de forma conjunta.



*Figura 4.7. Dependencia tipo Arrhenius de la permeabilidad mediante ajuste lineal considerando únicamente las presiones de carga más elevadas para cada temperatura ensayada con la muestra Fe(A), con la muestra Fe(B) y con ambas muestras de forma conjunta.*

En resumen, teniendo en cuenta los mencionados tres criterios, la expresión que se utilizará como referencia para el Fe en el análisis de la influencia de los componentes metalúrgicos dentro del intervalo de temperaturas comprendido entre 150 °C y 550 °C es la siguiente:

$$\Phi_{\text{Fe}} [\text{mol} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1/2} \cdot \text{s}^{-1}] = 3,90 \cdot 10^{-8} \cdot e^{\frac{-35,8 [\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}]}{R \cdot T}}$$

### 4.1.2 FeC

Se resumen a continuación los datos más relevantes de la muestra ensayada:

- Masa:  $m = 0,1226$  g
- Espesor:  $d = 0,18$  mm
- Diámetro de la muestra:  $d_M = 10,9$  mm
- Diámetro efectivo de permeación:  $d_P = 3,0$  mm
- Fecha de montaje de la columna: 17/02/2010
- Cronología de los ensayos: desde 31/03/2010 hasta 04/05/2010
- Rango de presiones ensayado: 0,005 bar ÷ 1,5 bar
- Rango de temperaturas ensayado: 550 °C ÷ 150 °C
- Ensayos considerados: 39

La secuencia de temperaturas en °C de los ensayos considerados fue: 550-500-400-350-275-200-150. La *Tabla 4.3* muestra los ensayos analizados ordenados por presiones de carga crecientes dentro de cada uno de los bloques de temperatura. En dicha tabla además de los valores de temperatura y presión de carga ensayados se muestran los valores de permeabilidad y flujo obtenidos de acuerdo con la regresión lineal. En este caso particular el espesor de la muestra era tan pequeño que el régimen transitorio no se pudo registrar, pasando la señal de variación de presión directamente a la zona lineal, por lo que solo se tienen datos de la regresión lineal.

El análisis de los resultados permite afirmar que el proceso de permeación de hidrógeno a través de la muestra ha tenido lugar mediante un régimen predominantemente difusivo con relaciones de  $J - p_h$  con potencias cercanas a 0,5. La *Figura 4.8* muestra dicha relación para cada una de las temperaturas analizadas mediante el método de regresión lineal. Salvo para la temperatura más baja de 150 °C, las potencias obtenidas (0,66-0,59-0,63-0,60-0,58-0,61-0,62) corroboran el régimen predominantemente difusivo anteriormente mencionado.

FeC_EFDA						
	[Pa]	[°C]	[mol m <sup>-1</sup> Pa <sup>-1/2</sup> s <sup>-1</sup> ]	[mol m <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> ]	[mol m <sup>-1</sup> Pa <sup>-1/2</sup> s <sup>-1</sup> ]	[mol m <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> ]
ensayo	$p_h$	$T$	$\Phi$	$J$	$\Phi$ (lineal)	$J$ (lineal)
FeC13	534	550	no se aprecia el transitorio		1,41E-10	1,81E-05
FeC15	4932	550			2,40E-10	9,37E-05
FeC16	50102	550			3,52E-10	4,37E-04
FeC14	99631	550			3,46E-10	6,06E-04
<b>FeC12</b>	<b>150130</b>	<b>550</b>			<b>3,23E-10</b>	<b>6,96E-04</b>
FeC17	571	501	no se aprecia el transitorio		1,52E-10	2,02E-05
FeC19	4651	501			1,79E-10	6,78E-05
FeC20	50996	500			2,08E-10	2,60E-04
FeC21	103130	500			2,58E-10	4,60E-04
<b>FeC18</b>	<b>150260</b>	<b>501</b>			<b>2,57E-10</b>	<b>5,54E-04</b>
FeC23	529	450	no se aprecia el transitorio		9,50E-11	1,21E-05
FeC25	5016	450			1,30E-10	5,10E-05
FeC26	50458	449			1,47E-10	1,84E-04
FeC24	100520	450			2,01E-10	3,54E-04
<b>FeC22</b>	<b>149410</b>	<b>450</b>			<b>1,97E-10</b>	<b>4,22E-04</b>
FeC27	544	400	no se aprecia el transitorio		6,76E-11	8,76E-06
FeC29	5028	400			8,63E-11	3,40E-05
FeC30	50166	400			9,89E-11	1,23E-04
FeC31	100327	400			1,01E-10	1,78E-04
<b>FeC28</b>	<b>149559</b>	<b>400</b>			<b>1,40E-10</b>	<b>3,01E-04</b>
FeC32	509	350	no se aprecia el transitorio		4,03E-11	5,05E-06
FeC34	4563	350			5,19E-11	1,95E-05
FeC36	50228	350			6,09E-11	7,58E-05
FeC35	100421	350			6,23E-11	1,10E-04
<b>FeC33</b>	<b>150602</b>	<b>349</b>			<b>6,30E-11</b>	<b>1,36E-04</b>
FeC37	526	275	no se aprecia el transitorio		1,35E-11	1,72E-06
FeC39	5001	275			2,07E-11	8,15E-06
FeC40	50100	275			2,41E-11	3,00E-05
FeC41	99926	275			2,50E-11	4,38E-05
<b>FeC38</b>	<b>149347</b>	<b>275</b>			<b>2,55E-11</b>	<b>5,48E-05</b>
FeC43	506	200	no se aprecia el transitorio		3,94E-12	4,93E-07
FeC44	5005	200			4,61E-12	1,81E-06
FeC45	49637	200			6,68E-12	8,27E-06
FeC46	100303	200			7,06E-12	1,24E-05
<b>FeC42</b>	<b>148145</b>	<b>201</b>			<b>7,26E-12</b>	<b>1,55E-05</b>
FeC50	49878	152	no se aprecia el transitorio		1,45E-12	1,80E-06
FeC53	76044	151			1,49E-12	2,28E-06
FeC51	99512	151			1,76E-12	3,08E-06
<b>FeC47</b>	<b>148857</b>	<b>151</b>			<b>2,03E-12</b>	<b>4,36E-06</b>

Tabla 4.3. Resumen de los ensayos realizados para la muestra de FeC.

De acuerdo con el modelo correspondiente a régimen difusivo desarrollado en el capítulo anterior, a continuación se muestran en representación semilogarítmica los resultados de la permeabilidad de hidrógeno frente al inverso de la temperatura donde queda de manifiesto la dependencia tipo Arrhenius.

La Figura 4.9 muestra los resultados de permeabilidad teniendo en cuenta los 39 ensayos considerados y el ajuste exponencial correspondiente para la modelización lineal disponible. Dicha parametrización da lugar a la siguiente ecuación:

– Ajuste no lineal: (transitorio no registrado)

– Ajuste lineal:  $\Phi_{\text{FeC}} [\text{mol} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1/2} \cdot \text{s}^{-1}] = 6,71 \cdot 10^{-8} \cdot e^{\frac{-37,0[\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}]}{R \cdot T}}$

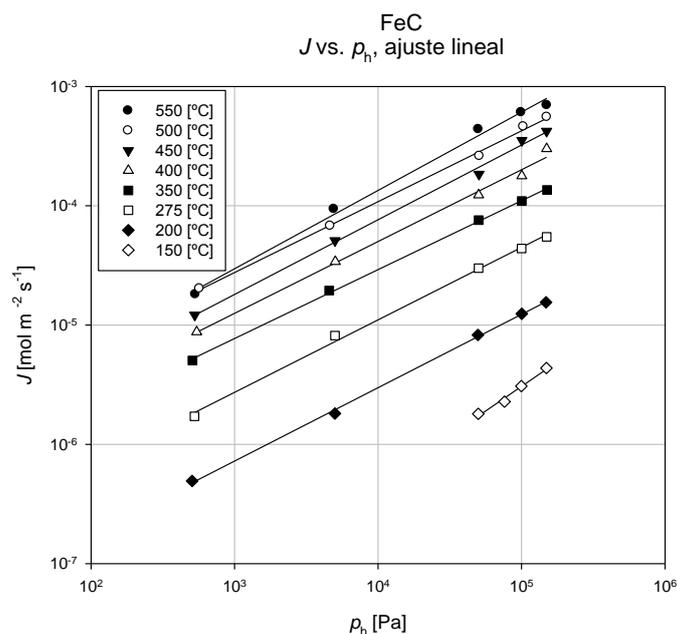


Figura 4.8. Relaciones entre flujo y presión de carga ( $J - p_h$ ) para la aleación FeC:

550 °C,  $J \propto p_h^{0,66}$ ; 500 °C,  $J \propto p_h^{0,59}$ ; 450 °C,  $J \propto p_h^{0,63}$ ; 400 °C,  $J \propto p_h^{0,60}$ ;  
 350 °C,  $J \propto p_h^{0,58}$ ; 275 °C,  $J \propto p_h^{0,61}$ ; 200 °C,  $J \propto p_h^{0,62}$ ; 150 °C,  $J \propto p_h^{0,83}$ .

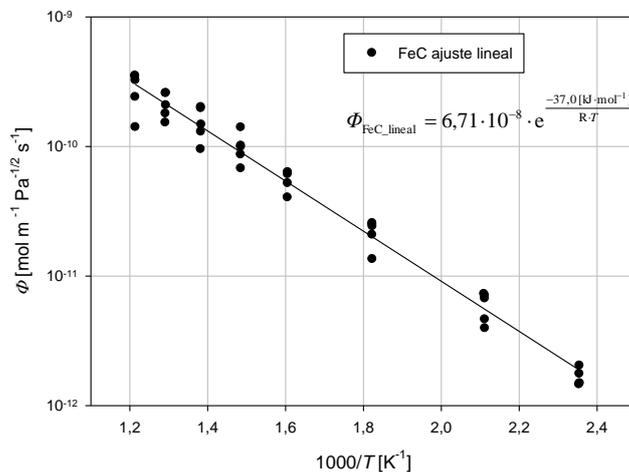
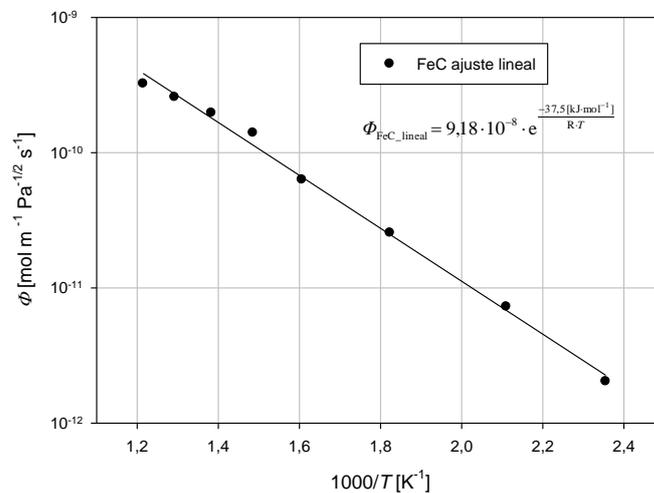


Figura 4.9. Dependencia tipo Arrhenius de la permeabilidad para la muestra FeC: ajuste lineal con los 39 ensayos considerados.

Teniendo en cuenta que a mayores presiones de carga los fenómenos superficiales tienen menor influencia, se ha llevado a cabo un nuevo ajuste de la permeabilidad considerando únicamente las presiones de carga más elevadas para cada temperatura ensayada. De esta forma se consigue minimizar el efecto de los fenómenos superficiales durante la permeación y se caracteriza de manera más fiel los parámetros correspondientes al régimen difusivo en el seno de la muestra. Dicho ajuste se muestra en la *Figura 4.10*. En este caso, la parametrización da lugar a la siguiente ecuación:

- Ajuste no lineal: (transitorio no registrado)
- Ajuste lineal:  $\Phi_{\text{FeC}} [\text{mol} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1/2} \cdot \text{s}^{-1}] = 9,18 \cdot 10^{-8} \cdot e^{\frac{-37,5[\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}]}{R \cdot T}}$



*Figura 4.10. Dependencia tipo Arrhenius de la permeabilidad para la muestra FeC: ajuste lineal considerando únicamente las presiones de carga más elevadas para cada temperatura ensayada.*

En resumen, teniendo en cuenta los mismos criterios que para las muestras anteriores, la expresión que se utilizará como referencia para el FeC en el análisis de la influencia de los componentes metalúrgicos es la correspondiente a las presiones máximas de carga de la regresión lineal, dentro del intervalo de temperaturas comprendido entre 150 °C y 550 °C:

$$\Phi_{\text{FeC}} [\text{mol} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1/2} \cdot \text{s}^{-1}] = 9,18 \cdot 10^{-8} \cdot e^{\frac{-37,5[\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}]}{R \cdot T}}$$

### 4.1.3 FeP

Se resumen a continuación los datos más relevantes de la muestra ensayada:

- Masa:  $m = 0,7645$  g
- Espesor:  $d = 1,057$  mm
- Diámetro de la muestra:  $d_M = 10,9$  mm
- Diámetro efectivo de permeación:  $d_P = 3,0$  mm
- Fecha de montaje de la columna: 24/10/2011
- Cronología de los ensayos: desde 30/05/2011 hasta 12/07/2011
- Rango de presiones ensayado: 0,1 bar ÷ 1,5 bar
- Rango de temperaturas ensayado: 550 °C ÷ 150 °C
- Ensayos considerados: 38

La secuencia de temperaturas en °C de los ensayos considerados fue: 550-510-475-400-350-300-250-200-150-250-150. La *Tabla 4.4* muestra los ensayos analizados ordenados por presiones de carga crecientes dentro de cada uno de los bloques de temperatura. En dicha tabla además de los valores de temperatura y presión de carga ensayados se muestran los valores de permeabilidad y flujo obtenidos mediante los dos ajustes descritos en el capítulo anterior.

El análisis de los resultados permite afirmar que el proceso de permeación de hidrógeno a través de la muestra ha tenido lugar mediante un régimen predominantemente difusivo con relaciones de  $J - p_h$  con potencias cercanas a 0,5. La *Figura 4.11* muestra dicha relación para cada una de las temperaturas analizadas mediante el método de regresión lineal. Como se puede observar, las potencias obtenidas (0,58-0,55-0,55-0,56-0,55-0,54-0,55-0,71(?)-0,52) corroboran el régimen predominantemente difusivo anteriormente mencionado. La potencia obtenida para 200 °C (0,71) se podría considerar como indicativa de un régimen intermedio (en cualquier caso más difusivo que superficial). Posteriormente, sin embargo, a 150 °C se corrobora de nuevo el régimen difusivo, por lo que se descarta cualquier variación de las condiciones superficiales de la muestra y se puede considerar el régimen como predominantemente difusivo en todo el rango de temperaturas ensayado.

FeP_EFDA						
ensayo	[Pa]	[°C]	[mol m <sup>-1</sup> Pa <sup>-1/2</sup> s <sup>-1</sup> ]	[mol m <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> ]	[mol m <sup>-1</sup> Pa <sup>-1/2</sup> s <sup>-1</sup> ]	[mol m <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> ]
	$p_h$	$T$	$\Phi$	$J$	$\Phi$ (lineal)	$J$ (lineal)
FeP06	10585	550	1,02E-10	9,95E-06	1,01E-10	9,79E-06
FeP09	53120	549	1,16E-10	2,52E-05	1,14E-10	2,49E-05
FeP08	102288	549	1,17E-10	3,54E-05	1,16E-10	3,51E-05
<b>FeP07</b>	<b>150481</b>	<b>550</b>	<b>1,29E-10</b>	<b>4,73E-05</b>	<b>1,28E-10</b>	<b>4,70E-05</b>
FeP14	10473	510	8,97E-11	8,68E-06	8,95E-11	8,67E-06
FeP13	50548	510	9,66E-11	2,05E-05	9,66E-11	2,05E-05
FeP11	101082	511	9,37E-11	2,82E-05	9,34E-11	2,81E-05
<b>FeP10</b>	<b>149473</b>	<b>510</b>	<b>1,07E-10</b>	<b>3,92E-05</b>	<b>1,07E-10</b>	<b>3,92E-05</b>
FeP19	10918	475	7,39E-11	7,31E-06	7,37E-11	7,29E-06
FeP17	51146	475	7,97E-11	1,71E-05	7,97E-11	1,71E-05
FeP16	102437	475	8,17E-11	2,47E-05	8,19E-11	2,48E-05
<b>FeP15</b>	<b>147634</b>	<b>475</b>	<b>8,27E-11</b>	<b>3,01E-05</b>	<b>8,29E-11</b>	<b>3,01E-05</b>
FeP22	10325	401	4,28E-11	4,11E-06	4,28E-11	4,11E-06
FeP24	50123	401	4,74E-11	1,00E-05	4,76E-11	1,01E-05
FeP23	101517	400	4,82E-11	1,45E-05	4,85E-11	1,46E-05
<b>FeP20</b>	<b>150445</b>	<b>401</b>	<b>4,92E-11</b>	<b>1,80E-05</b>	<b>4,98E-11</b>	<b>1,83E-05</b>
FeP29	10576	351	2,72E-11	2,64E-06	2,80E-11	2,73E-06
FeP28	50276	351	2,91E-11	6,16E-06	3,00E-11	6,37E-06
FeP27	101802	351	3,00E-11	9,06E-06	3,08E-11	9,29E-06
<b>FeP25</b>	<b>153772</b>	<b>351</b>	<b>3,13E-11</b>	<b>1,16E-05</b>	<b>3,21E-11</b>	<b>1,19E-05</b>
FeP34	11146	302	1,54E-11	1,54E-06	1,62E-11	1,62E-06
FeP32	50201	300	1,67E-11	3,54E-06	1,74E-11	3,68E-06
FeP31	101477	300	1,72E-11	5,19E-06	1,77E-11	5,34E-06
<b>FeP33</b>	<b>149680</b>	<b>300</b>	<b>1,72E-11</b>	<b>6,31E-06</b>	<b>1,79E-11</b>	<b>6,55E-06</b>
FeP39	10238	250	7,06E-12	6,76E-07	7,40E-12	7,08E-07
FeP61	10626	250	8,12E-12	7,92E-07	8,36E-12	8,16E-07
FeP37	50579	250	7,73E-12	1,64E-06	8,19E-12	1,74E-06
FeP38	101327	250	8,40E-12	2,53E-06	8,63E-12	2,60E-06
<b>FeP35</b>	<b>150658</b>	<b>250</b>	<b>8,65E-12</b>	<b>3,18E-06</b>	<b>9,23E-12</b>	<b>3,39E-06</b>
FeP42	9978	201	2,16E-12	2,04E-07	2,12E-12	2,00E-07
FeP41	50097	201	3,92E-12	8,31E-07	4,26E-12	9,02E-07
FeP44	101446	200	3,46E-12	1,04E-06	3,37E-12	1,02E-06
<b>FeP43</b>	<b>150378</b>	<b>200</b>	<b>3,76E-12</b>	<b>1,38E-06</b>	<b>3,87E-12</b>	<b>1,42E-06</b>
FeP62	10428	150	1,16E-12	1,12E-07	1,20E-12	1,16E-07
FeP49	10721	150	1,29E-12	1,26E-07	1,25E-12	1,22E-07
FeP47	50625	150	1,27E-12	2,70E-07	1,46E-12	3,11E-07
FeP46	101263	150	1,06E-12	3,18E-07	1,11E-12	3,33E-07
<b>FeP48</b>	<b>150538</b>	<b>150</b>	<b>1,25E-12</b>	<b>4,60E-07</b>	<b>1,39E-12</b>	<b>5,09E-07</b>

Tabla 4.4. Resumen de los ensayos realizados para la muestra de FeP.

De acuerdo con el modelo correspondiente a régimen difusivo desarrollado en el capítulo anterior, a continuación se muestran en representación semilogarítmica los resultados de la permeabilidad de hidrógeno frente al inverso de la temperatura donde queda de manifiesto la dependencia tipo Arrhenius.

La Figura 4.12 muestra los resultados de permeabilidad teniendo en cuenta los 38 ensayos considerados y el ajuste exponencial correspondiente, tanto para la modelización lineal como para la no lineal. Las parametrizaciones dan lugar a las siguientes ecuaciones:

- Ajuste no lineal:  $\Phi_{\text{FeP}} [\text{mol} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1/2} \cdot \text{s}^{-1}] = 1,75 \cdot 10^{-8} \cdot e^{\frac{-33,6[\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}]}{R \cdot T}}$
- Ajuste lineal:  $\Phi_{\text{FeP}} [\text{mol} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1/2} \cdot \text{s}^{-1}] = 1,64 \cdot 10^{-8} \cdot e^{\frac{-33,2[\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}]}{R \cdot T}}$

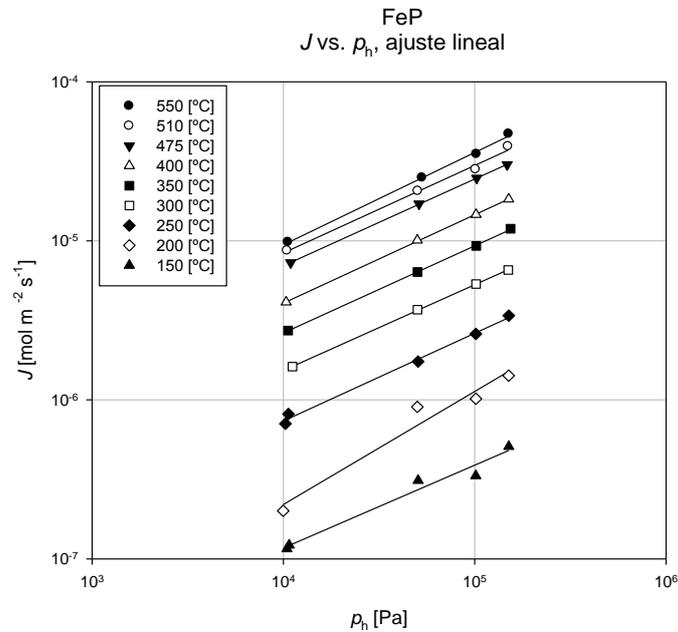


Figura 4.11. Relaciones entre flujo y presión de carga ( $J - p_h$ ) para la aleación FeP:

$550 \text{ }^\circ\text{C}, J \propto p_h^{0,58}; 510 \text{ }^\circ\text{C}, J \propto p_h^{0,55}; 475 \text{ }^\circ\text{C}, J \propto p_h^{0,55}; 400 \text{ }^\circ\text{C}, J \propto p_h^{0,56};$   
 $350 \text{ }^\circ\text{C}, J \propto p_h^{0,55}; 300 \text{ }^\circ\text{C}, J \propto p_h^{0,54}; 250 \text{ }^\circ\text{C}, J \propto p_h^{0,55}; 200 \text{ }^\circ\text{C}, J \propto p_h^{0,71} (?);$   
 $150 \text{ }^\circ\text{C}, J \propto p_h^{0,52}.$

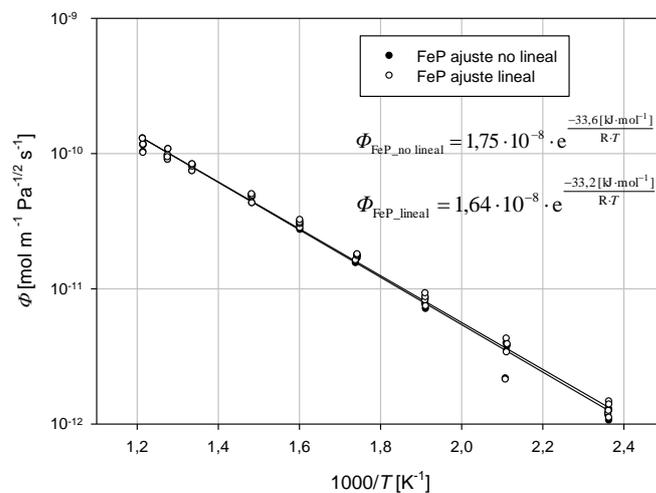
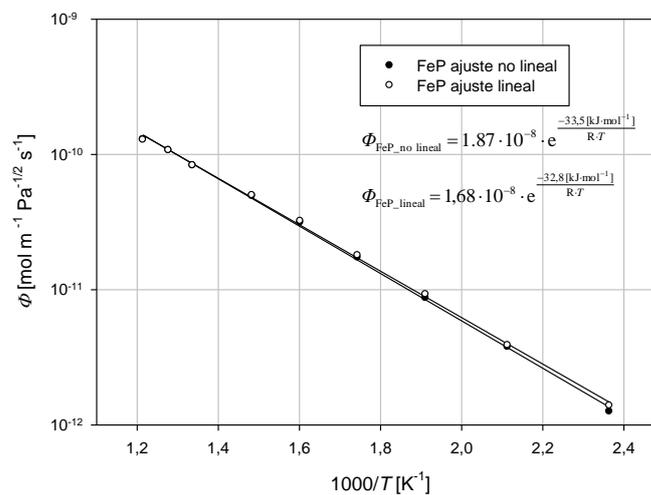


Figura 4.12. Dependencia tipo Arrhenius de la permeabilidad para la muestra FeP: ajuste no lineal y ajuste lineal con los 38 ensayos considerados.

Teniendo en cuenta que a mayores presiones de carga los fenómenos superficiales tienen menor influencia, se ha llevado a cabo un nuevo ajuste de la permeabilidad considerando únicamente las presiones de carga más elevadas para cada temperatura ensayada. De esta forma se consigue minimizar el efecto de los fenómenos superficiales durante la permeación y se caracteriza de manera más fiel los parámetros correspondientes al régimen difusivo en el seno de la muestra. Dicho ajuste se muestra en la *Figura 4.13*. En este caso, las parametrizaciones dan lugar a las siguientes ecuaciones:

- Ajuste no lineal:  $\Phi_{\text{FeP}} [\text{mol} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1/2} \cdot \text{s}^{-1}] = 1,87 \cdot 10^{-8} \cdot e^{\frac{-33,5 [\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}]}{R \cdot T}}$
- Ajuste lineal:  $\Phi_{\text{FeP}} [\text{mol} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1/2} \cdot \text{s}^{-1}] = 1,68 \cdot 10^{-8} \cdot e^{\frac{-32,8 [\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}]}{R \cdot T}}$



*Figura 4.13. Dependencia tipo Arrhenius de la permeabilidad para la muestra FeP: ajuste no lineal y ajuste lineal considerando únicamente las presiones de carga más elevadas para cada temperatura ensayada.*

En resumen, teniendo en cuenta los mismos criterios que para las muestras anteriores, la expresión que se utilizará como referencia para el FeP en el análisis de la influencia de los componentes metalúrgicos es la correspondiente a las presiones máximas de carga de la regresión lineal, dentro del intervalo de temperaturas comprendido entre 150 °C y 550 °C:

$$\Phi_{\text{FeP}} [\text{mol} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1/2} \cdot \text{s}^{-1}] = 1,68 \cdot 10^{-8} \cdot e^{\frac{-32,8 [\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}]}{R \cdot T}}$$

#### 4.1.4 FeCP

Se resumen a continuación los datos más relevantes de la muestra ensayada:

- Masa:  $m = 0,6928$  g
- Espesor:  $d = 0,970$  mm
- Diámetro de la muestra:  $d_M = 10,9$  mm
- Diámetro efectivo de permeación:  $d_P = 3,0$  mm
- Fecha de montaje de la columna: 20/12/2010
- Cronología de los ensayos: desde 10/01/2011 hasta 08/02/2011
- Rango de presiones ensayado: 0,1 bar ÷ 1,5 bar
- Rango de temperaturas ensayado: 550 °C ÷ 150 °C
- Ensayos considerados: 34

La secuencia de temperaturas en °C de los ensayos considerados fue: 550-510-475-400-350-300-250-200-150. La *Tabla 4.5* muestra los ensayos analizados ordenados por presiones de carga crecientes dentro de cada uno de los bloques de temperatura. En dicha tabla además de los valores de temperatura y presión de carga ensayados se muestran los valores de permeabilidad y flujo obtenidos mediante los dos ajustes descritos en el capítulo anterior.

El análisis de los resultados permite afirmar que el proceso de permeación de hidrógeno a través de la muestra ha tenido lugar mediante un régimen predominantemente difusivo con relaciones de  $J - p_h$  con potencias cercanas a 0,5. La *Figura 4.14* muestra dicha relación para cada una de las temperaturas analizadas mediante el método de regresión lineal. Salvo para las temperaturas más bajas, las potencias obtenidas (0,58-0,56-0,56-0,59-0,56-0,55-0,54) corroboran el régimen predominantemente difusivo anteriormente mencionado.

FeCP_EFDA						
ensayo	[Pa]	[°C]	[mol m <sup>-1</sup> Pa <sup>-1/2</sup> s <sup>-1</sup> ]	[mol m <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> ]	[mol m <sup>-1</sup> Pa <sup>-1/2</sup> s <sup>-1</sup> ]	[mol m <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> ]
	$p_h$	$T$	$\Phi$	$J$	$\Phi$ (lineal)	$J$ (lineal)
FeCP08	10247	551	1,57E-10	1,63E-05	1,55E-10	1,61E-05
FeCP06	10278	551	1,58E-10	1,65E-05	1,57E-10	1,64E-05
FeCP09	50437	551	1,71E-10	3,95E-05	1,68E-10	3,90E-05
FeCP10	101284	550	1,79E-10	5,88E-05	1,77E-10	5,80E-05
FeCP07	<b>152343</b>	<b>551</b>	<b>1,83E-10</b>	<b>7,37E-05</b>	<b>1,84E-10</b>	<b>7,40E-05</b>
FeCP12	10260	510	1,17E-10	1,22E-05	1,16E-10	1,21E-05
FeCP13	50371	510	1,29E-10	2,99E-05	1,29E-10	2,99E-05
FeCP15	100980	511	1,33E-10	4,35E-05	1,33E-10	4,34E-05
FeCP14	<b>151265</b>	<b>510</b>	<b>1,38E-10</b>	<b>5,52E-05</b>	<b>1,38E-10</b>	<b>5,55E-05</b>
FeCP18	10258	475	9,73E-11	1,02E-05	9,61E-11	1,00E-05
FeCP19	50272	476	1,07E-10	2,47E-05	1,08E-10	2,50E-05
FeCP20	100959	475	1,10E-10	3,60E-05	1,11E-10	3,62E-05
FeCP17	<b>150464</b>	<b>475</b>	<b>1,13E-10</b>	<b>4,52E-05</b>	<b>1,14E-10</b>	<b>4,55E-05</b>
FeCP22	10238	399	5,04E-11	5,26E-06	5,08E-11	5,30E-06
FeCP23	50416	400	5,79E-11	1,34E-05	5,83E-11	1,35E-05
FeCP25	100829	400	6,22E-11	2,04E-05	6,30E-11	2,06E-05
FeCP24	<b>150350</b>	<b>400</b>	<b>6,26E-11</b>	<b>2,50E-05</b>	<b>6,33E-11</b>	<b>2,53E-05</b>
FeCP27	10250	350	3,33E-11	3,47E-06	3,40E-11	3,55E-06
FeCP28	50320	350	3,78E-11	8,75E-06	3,83E-11	8,86E-06
FeCP29	101663	350	3,94E-11	1,29E-05	4,01E-11	1,32E-05
FeCP30	<b>150945</b>	<b>349</b>	<b>3,87E-11</b>	<b>1,55E-05</b>	<b>3,96E-11</b>	<b>1,58E-05</b>
FeCP32	10203	299	1,89E-11	1,97E-06	1,97E-11	2,05E-06
FeCP33	50258	300	2,04E-11	4,71E-06	2,10E-11	4,85E-06
FeCP34	101030	300	2,13E-11	6,99E-06	2,21E-11	7,23E-06
FeCP35	<b>155195</b>	<b>299</b>	<b>2,19E-11</b>	<b>8,90E-06</b>	<b>2,25E-11</b>	<b>9,12E-06</b>
FeCP37	10215	251	9,67E-12	1,01E-06	9,78E-12	1,02E-06
FeCP38	50164	251	9,97E-12	2,30E-06	1,00E-11	2,31E-06
FeCP40	100877	251	1,05E-11	3,42E-06	1,07E-11	3,50E-06
FeCP39	<b>150518</b>	<b>251</b>	<b>1,04E-11</b>	<b>4,17E-06</b>	<b>1,09E-11</b>	<b>4,35E-06</b>
FeCP44	50363	200	3,82E-12	8,84E-07	3,73E-12	8,63E-07
FeCP45	100696	201	4,46E-12	1,46E-06	4,52E-12	1,48E-06
FeCP46	<b>150675</b>	<b>200</b>	<b>4,30E-12</b>	<b>1,72E-06</b>	<b>4,67E-12</b>	<b>1,87E-06</b>
FeCP50	100924	150	1,56E-12	5,11E-07	1,55E-12	5,07E-07
FeCP51	<b>149987</b>	<b>151</b>	<b>1,59E-12</b>	<b>6,36E-07</b>	<b>1,72E-12</b>	<b>6,88E-07</b>

Tabla 4.5. Resumen de los ensayos realizados para la muestra de FeCP.

De acuerdo con el modelo correspondiente a régimen difusivo desarrollado en el capítulo anterior, a continuación se muestran en representación semilogarítmica los resultados de la permeabilidad de hidrógeno frente al inverso de la temperatura donde queda de manifiesto la dependencia tipo Arrhenius.

La Figura 4.15 muestra los resultados de permeabilidad teniendo en cuenta los 34 ensayos considerados y el ajuste exponencial correspondiente, tanto para el ajuste lineal como para el ajuste no lineal. Las parametrizaciones dan lugar a las siguientes ecuaciones:

$$\text{– Ajuste no lineal: } \Phi_{\text{FeCP}} [\text{mol} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1/2} \cdot \text{s}^{-1}] = 2,48 \cdot 10^{-8} \cdot e^{\frac{-34,0 [\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}]}{R \cdot T}}$$

$$\text{– Ajuste lineal: } \Phi_{\text{FeCP}} [\text{mol} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1/2} \cdot \text{s}^{-1}] = 2,37 \cdot 10^{-8} \cdot e^{\frac{-33,7 [\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}]}{R \cdot T}}$$

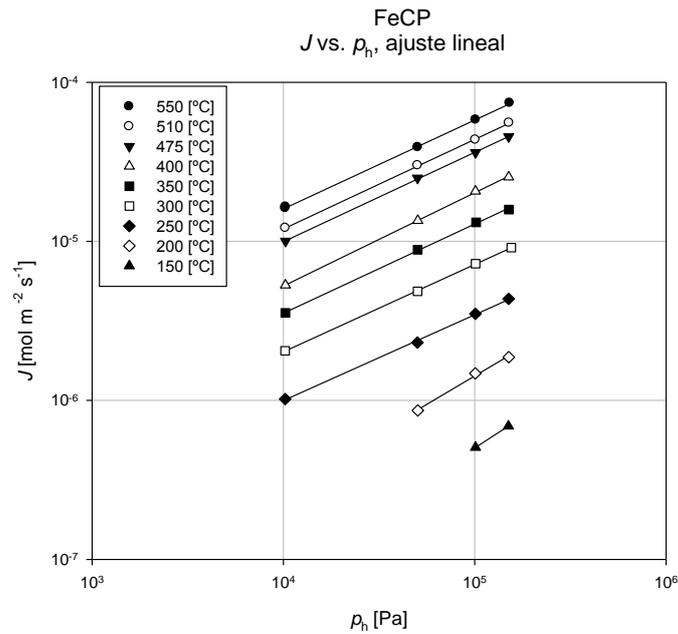


Figura 4.14. Relaciones entre flujo y presión de carga ( $J - p_h$ ) para la aleación FeCP:

550 °C,  $J \propto p_h^{0,58}$ ; 510 °C,  $J \propto p_h^{0,56}$ ; 475 °C,  $J \propto p_h^{0,56}$ ; 400 °C,  $J \propto p_h^{0,59}$ ;  
 350 °C,  $J \propto p_h^{0,56}$ ; 300 °C,  $J \propto p_h^{0,55}$ ; 250 °C,  $J \propto p_h^{0,54}$ ; 200 °C  $J \propto p_h^{0,71}$ ;  
 150 °C,  $J \propto p_h^{0,78}$ .

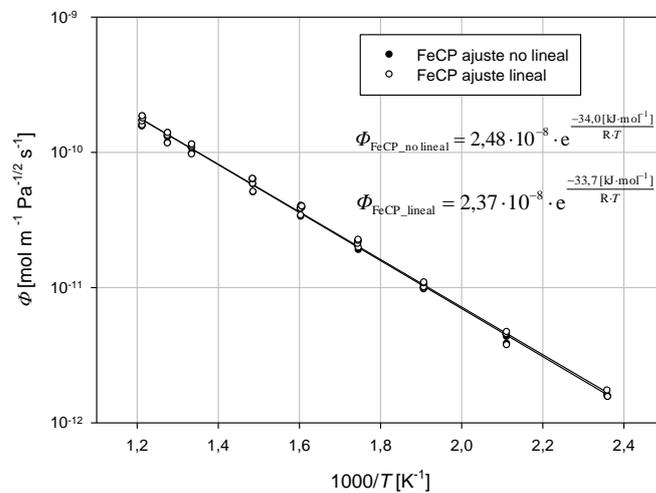
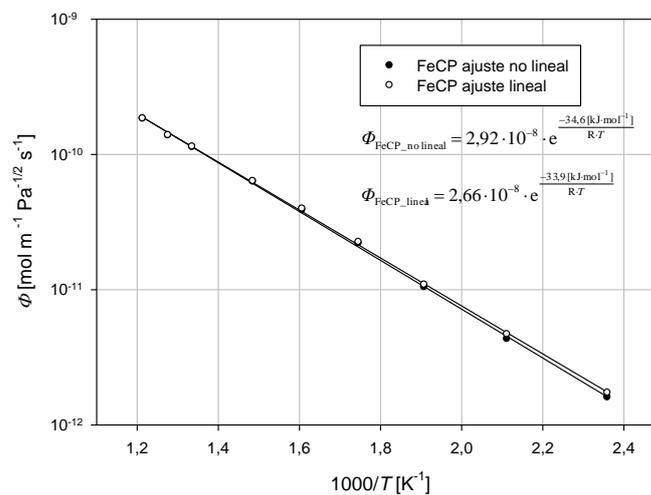


Figura 4.15. Dependencia tipo Arrhenius de la permeabilidad para la muestra FeCP: ajuste no lineal y ajuste lineal con los 34 ensayos considerados.

Teniendo en cuenta que a mayores presiones de carga los fenómenos superficiales tienen menor influencia, se ha llevado a cabo un nuevo ajuste de la permeabilidad considerando únicamente las presiones de carga más elevadas para cada temperatura ensayada. De esta forma se consigue minimizar el efecto de los fenómenos superficiales durante la permeación y se caracteriza de manera más fiel los parámetros correspondientes al régimen difusivo en el seno de la muestra. Dicho ajuste se muestra en la *Figura 4.16*. En este caso, las parametrizaciones dan lugar a las siguientes ecuaciones:

- Ajuste no lineal:  $\Phi_{\text{FeCP}} [\text{mol} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1/2} \cdot \text{s}^{-1}] = 2,92 \cdot 10^{-8} \cdot e^{\frac{-34,6[\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}]}{R \cdot T}}$
- Ajuste lineal:  $\Phi_{\text{FeCP}} [\text{mol} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1/2} \cdot \text{s}^{-1}] = 2,66 \cdot 10^{-8} \cdot e^{\frac{-33,9[\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}]}{R \cdot T}}$



*Figura 4.16. Dependencia tipo Arrhenius de la permeabilidad para la muestra FeCP: ajuste no lineal y ajuste lineal considerando únicamente las presiones de carga más elevadas para cada temperatura ensayada.*

En resumen, teniendo en cuenta los mismos criterios que para las muestras anteriores, la expresión que se utilizará como referencia para el FeCP en el análisis de la influencia de los componentes metalúrgicos es la correspondiente a las presiones máximas de carga de la regresión lineal, dentro del intervalo de temperaturas comprendido entre 150 °C y 550 °C:

$$\Phi_{\text{FeCP}} [\text{mol} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1/2} \cdot \text{s}^{-1}] = 2,66 \cdot 10^{-8} \cdot e^{\frac{-33,9[\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}]}{R \cdot T}}$$

#### 4.1.5 Fe5Cr

Se resumen a continuación los datos más relevantes de la muestra ensayada:

- Masa:  $m = 0,5211$  g
- Espesor:  $d = 0,877$  mm
- Diámetro de la muestra:  $d_M = 10,9$  mm
- Diámetro efectivo de permeación:  $d_P = 3,0$  mm
- Fecha de montaje de la columna: 02/08/2010
- Cronología de los ensayos: desde 05/08/2010 hasta 16/09/2010
- Rango de presiones ensayado: 0,1 bar ÷ 1,5 bar
- Rango de temperaturas ensayado: 550 °C ÷ 150 °C
- Ensayos considerados: 40

La secuencia de temperaturas en °C de los ensayos considerados fue: 550-510-475-400-350-300-250-200-150-550. La *Tabla 4.6* muestra los ensayos analizados ordenados por presiones de carga crecientes dentro de cada uno de los bloques de temperatura. En dicha tabla además de los valores de temperatura y presión de carga ensayados se muestran los valores de permeabilidad y flujo obtenidos mediante los dos ajustes descritos en el capítulo anterior.

El análisis de los resultados permite afirmar que el proceso de permeación de hidrógeno a través de la muestra ha tenido lugar mediante un régimen predominantemente difusivo con relaciones de  $J - p_h$  con potencias cercanas a 0,5. La *Figura 4.17* muestra dicha relación para cada una de las temperaturas analizadas mediante el método de regresión lineal. Salvo para la temperatura más baja, las potencias obtenidas (0,54-0,55-0,54-0,57-0,59-0,56-0,52-0,52) corroboran el régimen predominantemente difusivo anteriormente mencionado.

Fe5Cr_EFDA						
ensayo	[Pa]	[°C]	[mol m <sup>-1</sup> Pa <sup>-1/2</sup> s <sup>-1</sup> ]	[mol m <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> ]	[mol m <sup>-1</sup> Pa <sup>-1/2</sup> s <sup>-1</sup> ]	[mol m <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> ]
	$p_h$	$T$	$\Phi$	$J$	$\Phi$ (lineal)	$J$ (lineal)
Fe5Cr07	9990	551	1,41E-10	1,61E-05	1,41E-10	1,61E-05
Fe5Cr67	10090	548	1,33E-10	1,52E-05	1,34E-10	1,53E-05
Fe5Cr08	50334	550	1,55E-10	3,96E-05	1,56E-10	3,99E-05
Fe5Cr69	51248	549	1,43E-10	3,70E-05	1,45E-10	3,73E-05
Fe5Cr09	100857	550	1,51E-10	5,47E-05	1,52E-10	5,51E-05
Fe5Cr70	107197	550	1,52E-10	5,68E-05	1,54E-10	5,74E-05
Fe5Cr06	149086	551	1,52E-10	6,68E-05	1,53E-10	6,73E-05
<b>Fe5Cr68</b>	<b>150061</b>	<b>549</b>	<b>1,53E-10</b>	<b>6,77E-05</b>	<b>1,55E-10</b>	<b>6,84E-05</b>
Fe5Cr11	9954	510	1,06E-10	1,21E-05	1,06E-10	1,21E-05
Fe5Cr12	50372	510	1,17E-10	3,00E-05	1,19E-10	3,04E-05
Fe5Cr14	95169	510	1,15E-10	4,16E-05	1,17E-10	4,25E-05
<b>Fe5Cr13</b>	<b>150893</b>	<b>510</b>	<b>1,17E-10</b>	<b>5,20E-05</b>	<b>1,20E-10</b>	<b>5,30E-05</b>
Fe5Cr18	9976	474	7,98E-11	9,09E-06	8,16E-11	9,29E-06
Fe5Cr19	50263	473	8,51E-11	2,18E-05	8,64E-11	2,21E-05
Fe5Cr20	100990	475	8,80E-11	3,19E-05	8,96E-11	3,25E-05
<b>Fe5Cr17</b>	<b>149995</b>	<b>474</b>	<b>8,84E-11</b>	<b>3,90E-05</b>	<b>9,01E-11</b>	<b>3,98E-05</b>
Fe5Cr27	9944	400	2,92E-11	3,32E-06	2,96E-11	3,37E-06
Fe5Cr22	9980	399	4,02E-11	4,58E-06	4,07E-11	4,63E-06
Fe5Cr23	50336	399	4,26E-11	1,09E-05	4,35E-11	1,11E-05
Fe5Cr28	50411	400	3,50E-11	8,97E-06	3,57E-11	9,13E-06
Fe5Cr29	100816	400	3,90E-11	1,41E-05	3,98E-11	1,44E-05
Fe5Cr24	149698	399	4,46E-11	1,97E-05	4,53E-11	2,00E-05
<b>Fe5Cr26</b>	<b>150359</b>	<b>400</b>	<b>3,74E-11</b>	<b>1,65E-05</b>	<b>3,79E-11</b>	<b>1,68E-05</b>
Fe5Cr31	9973	350	1,80E-11	2,05E-06	1,82E-11	2,07E-06
Fe5Cr32	49995	351	2,09E-11	5,34E-06	2,14E-11	5,46E-06
Fe5Cr34	100892	350	2,18E-11	7,89E-06	2,23E-11	8,07E-06
<b>Fe5Cr33</b>	<b>149973</b>	<b>351</b>	<b>2,25E-11</b>	<b>9,94E-06</b>	<b>2,29E-11</b>	<b>1,01E-05</b>
Fe5Cr36	9928	300	9,80E-12	1,11E-06	9,78E-12	1,11E-06
Fe5Cr38	49992	300	1,06E-11	2,69E-06	1,10E-11	2,80E-06
Fe5Cr39	100422	300	1,11E-11	4,00E-06	1,14E-11	4,13E-06
<b>Fe5Cr37</b>	<b>149920</b>	<b>300</b>	<b>1,13E-11</b>	<b>5,01E-06</b>	<b>1,16E-11</b>	<b>5,13E-06</b>
Fe5Cr42	9925	251	4,69E-12	5,33E-07	4,77E-12	5,42E-07
Fe5Cr43	50036	250	5,16E-12	1,32E-06	5,30E-12	1,35E-06
Fe5Cr44	100664	250	5,00E-12	1,81E-06	5,09E-12	1,84E-06
<b>Fe5Cr41</b>	<b>149252</b>	<b>251</b>	<b>4,91E-12</b>	<b>2,16E-06</b>	<b>4,92E-12</b>	<b>2,17E-06</b>
Fe5Cr47	9843	201	2,99E-12	3,39E-07	3,12E-12	3,53E-07
Fe5Cr48	50350	201	2,27E-12	5,81E-07	2,17E-12	5,56E-07
Fe5Cr49	100154	201	1,88E-12	6,80E-07	2,13E-12	7,67E-07
<b>Fe5Cr46</b>	<b>149563</b>	<b>201</b>	<b>2,30E-12</b>	<b>1,02E-06</b>	<b>2,23E-12</b>	<b>9,84E-07</b>
<b>Fe5Cr55</b>	<b>150378</b>	<b>149</b>	<b>7,82E-13</b>	<b>3,47E-07</b>	<b>6,68E-13</b>	<b>2,96E-07</b>

Tabla 4.6. Resumen de los ensayos realizados para la muestra de Fe5Cr.

De acuerdo con el modelo correspondiente a régimen difusivo desarrollado en el capítulo anterior, a continuación se muestran en representación semilogarítmica los resultados de la permeabilidad de hidrógeno frente al inverso de la temperatura donde queda de manifiesto la dependencia tipo Arrhenius.

La Figura 4.18 muestra los resultados de permeabilidad teniendo en cuenta los 40 ensayos considerados y el ajuste exponencial correspondiente, tanto para el ajuste lineal como para el no lineal. Las parametrizaciones dan lugar a las siguientes ecuaciones:

- Ajuste lineal:  $\Phi_{\text{Fe5Cr}} [\text{mol} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1/2} \cdot \text{s}^{-1}] = 4,38 \cdot 10^{-8} \cdot e^{\frac{-39,2[\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}]}{R \cdot T}}$
- Ajuste lineal:  $\Phi_{\text{Fe5Cr}} [\text{mol} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1/2} \cdot \text{s}^{-1}] = 4,60 \cdot 10^{-8} \cdot e^{\frac{-39,4[\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}]}{R \cdot T}}$

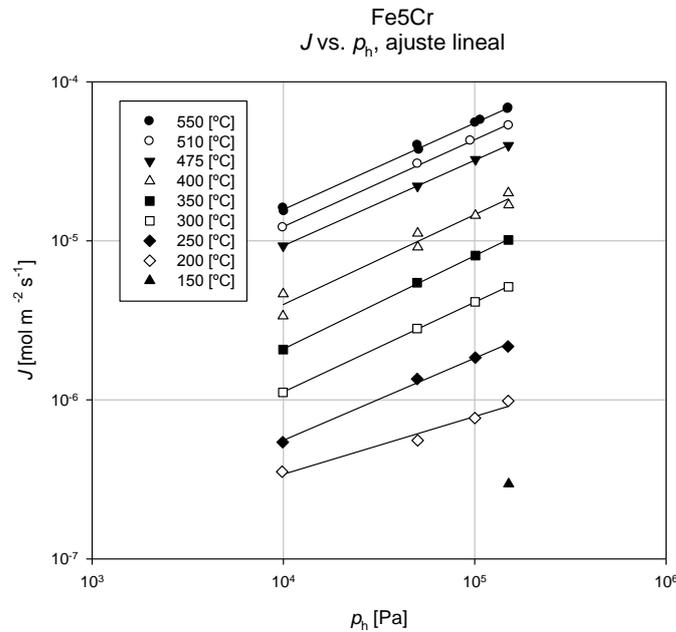


Figura 4.17. Relaciones entre flujo y presión de carga ( $J - p_h$ ) para la aleación Fe5Cr: 550 °C,  $J \propto p_h^{0,54}$ ; 510 °C,  $J \propto p_h^{0,55}$ ; 475 °C,  $J \propto p_h^{0,54}$ ; 400 °C,  $J \propto p_h^{0,57}$ ; 350 °C,  $J \propto p_h^{0,59}$ ; 300 °C,  $J \propto p_h^{0,56}$ ; 250 °C,  $J \propto p_h^{0,52}$ ; 200 °C  $J \propto p_h^{0,52}$ ; 150 °C,  $J \propto p_h^{0,36}$  (#).

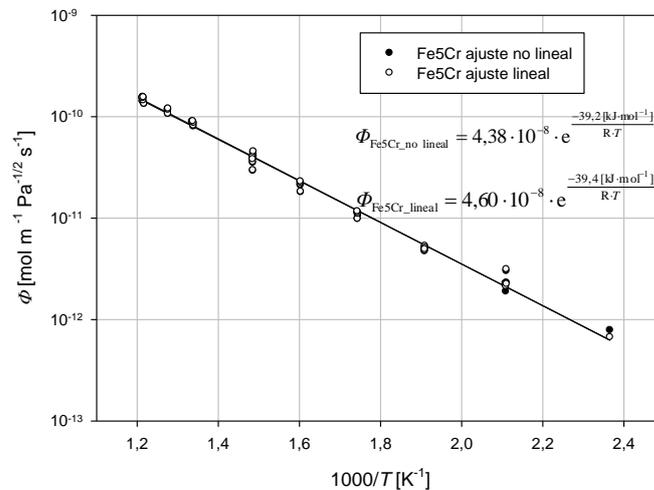
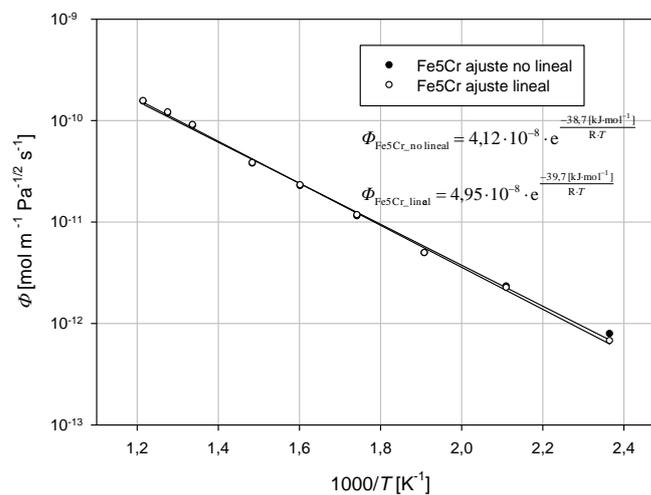


Figura 4.18. Dependencia tipo Arrhenius de la permeabilidad para la muestra Fe5Cr: ajuste no lineal y ajuste lineal con los 40 ensayos considerados.

Teniendo en cuenta que a mayores presiones de carga los fenómenos superficiales tienen menor influencia, se ha llevado a cabo un nuevo ajuste de la permeabilidad considerando únicamente las presiones de carga más elevadas para cada temperatura ensayada. De esta forma se consigue minimizar el efecto de los fenómenos superficiales durante la permeación y se caracteriza de manera más fiel los parámetros correspondientes al régimen difusivo en el seno de la muestra. Dicho ajuste se muestra en la *Figura 4.19*. En este caso, las parametrizaciones dan lugar a las siguientes ecuaciones:

- Ajuste no lineal:  $\Phi_{\text{Fe5Cr}} [\text{mol} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1/2} \cdot \text{s}^{-1}] = 4,12 \cdot 10^{-8} \cdot e^{\frac{-38,7[\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}]}{R \cdot T}}$
- Ajuste lineal:  $\Phi_{\text{Fe5Cr}} [\text{mol} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1/2} \cdot \text{s}^{-1}] = 4,95 \cdot 10^{-8} \cdot e^{\frac{-39,7[\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}]}{R \cdot T}}$



*Figura 4.19. Dependencia tipo Arrhenius de la permeabilidad para la muestra Fe5Cr: ajuste no lineal y ajuste lineal considerando únicamente las presiones de carga más elevadas para cada temperatura ensayada.*

En resumen, teniendo en cuenta los mismos criterios que para las muestras anteriores, la expresión que se utilizará como referencia para el Fe5Cr en el análisis de la influencia de los componentes metalúrgicos es la correspondiente a las presiones máximas de carga de la regresión lineal, dentro del intervalo de temperaturas comprendido entre 150 °C y 550 °C:

$$\Phi_{\text{Fe5Cr}} [\text{mol} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1/2} \cdot \text{s}^{-1}] = 4,95 \cdot 10^{-8} \cdot e^{\frac{-39,7[\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}]}{R \cdot T}}$$

#### 4.1.6 Fe10Cr

Se resumen a continuación los datos más relevantes de la muestra ensayada:

- Masa:  $m = 0,8987$  g
- Espesor:  $d = 1,30$  mm
- Diámetro de la muestra:  $d_M = 10,9$  mm
- Diámetro efectivo de permeación:  $d_P = 3,0$  mm
- Fecha de montaje de la columna: 04/05/2010
- Cronología de los ensayos: desde 10/05/2010 hasta 30/06/2010
- Rango de presiones ensayado: 0,01 bar ÷ 1,8 bar
- Rango de temperaturas ensayado: 550 °C ÷ 150 °C
- Ensayos considerados: 32

La secuencia de temperaturas en °C de los ensayos considerados fue: 550-475-400-350-510-300-250-200-150. La *Tabla 4.7* muestra los ensayos analizados ordenados por presiones de carga crecientes dentro de cada uno de los bloques de temperatura. En dicha tabla además de los valores de temperatura y presión de carga ensayados se muestran los valores de permeabilidad y flujo obtenidos mediante los dos ajustes descritos en el capítulo anterior.

El análisis de los resultados permite afirmar que el proceso de permeación de hidrógeno a través de la muestra ha tenido lugar mediante un régimen predominantemente difusivo con relaciones de  $J - p_h$  con potencias cercanas a 0,5. La *Figura 4.20* muestra dicha relación para cada una de las temperaturas analizadas mediante el método de regresión lineal. Como se puede observar, las potencias obtenidas (0,47-0,52-0,54-0,51-0,63-0,47-0,55) corroboran el régimen predominantemente difusivo anteriormente mencionado.

Fe10Cr_EFDA						
ensayo	[Pa]	[°C]	[mol m <sup>-1</sup> Pa <sup>-1/2</sup> s <sup>-1</sup> ]	[mol m <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> ]	[mol m <sup>-1</sup> Pa <sup>-1/2</sup> s <sup>-1</sup> ]	[mol m <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> ]
$p_h$	$T$	$\Phi$	$J$	$\Phi$ (lineal)	$J$ (lineal)	
Fe10Cr24	4979	552	1,28E-10	6,94E-06	1,28E-10	6,94E-06
Fe10Cr25	10679	551	1,13E-10	8,97E-06	1,14E-10	9,05E-06
Fe10Cr26	50361	551	1,15E-10	1,99E-05	1,16E-10	2,00E-05
Fe10Cr38	80741	549	1,12E-10	2,46E-05	1,13E-10	2,47E-05
Fe10Cr28	100887	551	1,17E-10	2,85E-05	1,17E-10	2,87E-05
<b>Fe10Cr27</b>	<b>149565</b>	<b>551</b>	<b>1,12E-10</b>	<b>3,34E-05</b>	<b>1,12E-10</b>	<b>3,34E-05</b>
Fe10Cr39	180038	547	1,07E-10	3,48E-05	1,07E-10	3,51E-05
Fe10Cr42	10121	476	5,49E-11	4,25E-06	5,52E-11	4,27E-06
Fe10Cr43	50029	476	6,21E-11	1,07E-05	6,21E-11	1,07E-05
Fe10Cr41	100140	476	6,16E-11	1,50E-05	6,09E-11	1,48E-05
<b>Fe10Cr40</b>	<b>149603</b>	<b>476</b>	<b>6,24E-11</b>	<b>1,86E-05</b>	<b>6,18E-11</b>	<b>1,84E-05</b>
Fe10Cr45	9969	399	2,68E-11	2,06E-06	2,72E-11	2,09E-06
Fe10Cr46	49417	399	2,86E-11	4,89E-06	2,85E-11	4,88E-06
Fe10Cr47	100262	399	2,82E-11	6,86E-06	2,76E-11	6,73E-06
<b>Fe10Cr44</b>	<b>148793</b>	<b>402</b>	<b>2,85E-11</b>	<b>8,44E-06</b>	<b>2,82E-11</b>	<b>8,38E-06</b>
Fe10Cr51	9766	350	1,13E-11	8,62E-07	1,14E-11	8,68E-07
Fe10Cr50	50883	351	1,66E-11	2,88E-06	1,62E-11	2,81E-06
Fe10Cr49	100113	350	1,55E-11	4,59E-06	1,51E-11	4,47E-06
<b>Fe10Cr48</b>	<b>148571</b>	<b>351</b>	<b>1,49E-11</b>	<b>4,42E-06</b>	<b>1,45E-11</b>	<b>4,30E-06</b>
Fe10Cr52	10524	509	7,77E-11	6,13E-06	7,77E-11	6,13E-06
Fe10Cr53	50517	509	7,98E-11	1,38E-05	7,99E-11	1,38E-05
Fe10Cr55	99541	508	7,96E-11	1,93E-05	7,93E-11	1,92E-05
<b>Fe10Cr54</b>	<b>150392</b>	<b>508</b>	<b>8,17E-11</b>	<b>2,44E-05</b>	<b>8,15E-11</b>	<b>2,43E-05</b>
Fe10Cr59	9744	300	9,59E-12	7,29E-07	8,34E-12	6,33E-07
Fe10Cr58	51038	300	7,62E-12	1,32E-06	7,60E-12	1,32E-06
Fe10Cr57	100049	300	8,05E-12	1,96E-06	7,81E-12	1,90E-06
<b>Fe10Cr56</b>	<b>149199</b>	<b>299</b>	<b>7,80E-12</b>	<b>2,32E-06</b>	<b>7,75E-12</b>	<b>2,30E-06</b>
Fe10Cr62	50962	250	3,41E-12	5,91E-07	3,34E-12	5,79E-07
Fe10Cr61	100476	249	3,74E-12	9,13E-07	3,50E-12	8,53E-07
<b>Fe10Cr60</b>	<b>148276</b>	<b>251</b>	<b>3,54E-12</b>	<b>1,05E-06</b>	<b>3,50E-12</b>	<b>1,04E-06</b>
<b>Fe10Cr66</b>	<b>150766</b>	<b>199</b>	<b>2,51E-12</b>	<b>7,49E-07</b>	<b>1,57E-12</b>	<b>4,70E-07</b>
<b>Fe10Cr67</b>	<b>149952</b>	<b>151</b>	<b>2,12E-12</b>	<b>6,32E-07</b>	<b>7,03E-13</b>	<b>2,10E-07</b>

Tabla 4.7. Resumen de los ensayos realizados para la muestra de Fe10Cr.

De acuerdo con el modelo correspondiente a régimen difusivo desarrollado en el capítulo anterior, a continuación se muestran en representación semilogarítmica los resultados de la permeabilidad de hidrógeno frente al inverso de la temperatura donde queda de manifiesto la dependencia tipo Arrhenius.

La Figura 4.21 muestra los resultados de permeabilidad teniendo en cuenta los 32 ensayos considerados y el ajuste exponencial correspondiente, tanto para la modelización lineal como para la no lineal. Las parametrizaciones dan lugar a las siguientes ecuaciones:

$$- \text{Ajuste no lineal: } \Phi_{\text{Fe10Cr}} [\text{mol} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1/2} \cdot \text{s}^{-1}] = 1,80 \cdot 10^{-8} \cdot e^{\frac{-35,8[\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}]}{R \cdot T}}$$

$$- \text{Ajuste lineal: } \Phi_{\text{Fe10Cr}} [\text{mol} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1/2} \cdot \text{s}^{-1}] = 3,46 \cdot 10^{-8} \cdot e^{\frac{-39,7[\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}]}{R \cdot T}}$$

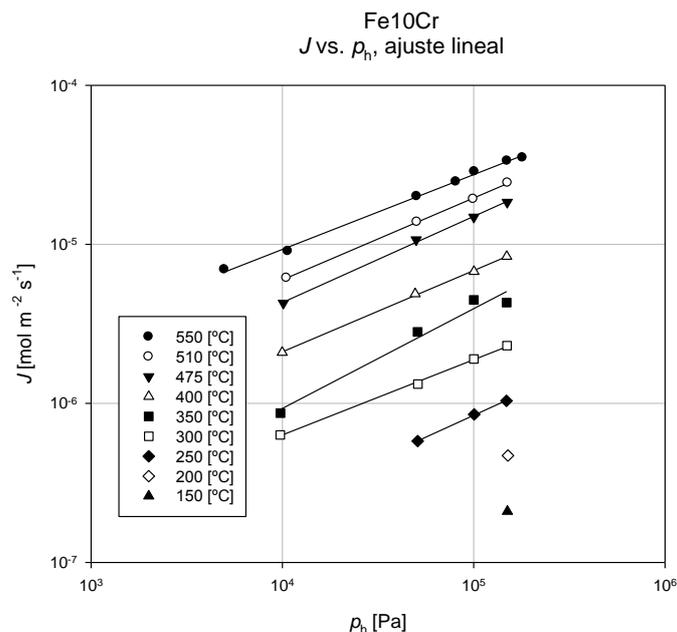


Figura 4.20. Relaciones entre flujo y presión de carga ( $J - p_h$ ) para la aleación Fe10Cr: 550 °C,  $J \propto p_h^{0,47}$ ; 510 °C,  $J \propto p_h^{0,52}$ ; 475 °C,  $J \propto p_h^{0,54}$ ; 400 °C,  $J \propto p_h^{0,51}$ ; 350 °C,  $J \propto p_h^{0,63}$ ; 300 °C,  $J \propto p_h^{0,47}$ ; 250 °C,  $J \propto p_h^{0,55}$ ; 200 °C; 150 °C.

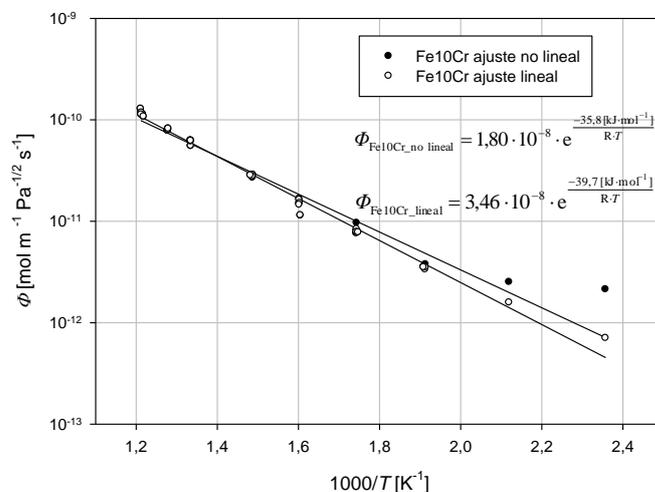
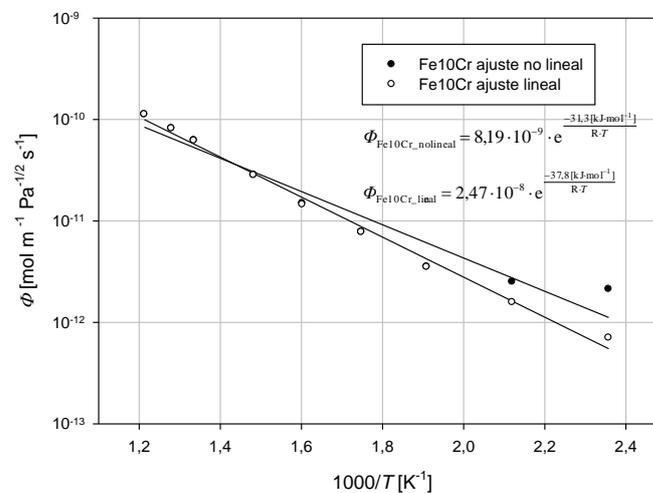


Figura 4.21. Dependencia tipo Arrhenius de la permeabilidad para la muestra Fe10Cr: ajuste no lineal y ajuste lineal con los 32 ensayos considerados.

Teniendo en cuenta que a mayores presiones de carga los fenómenos superficiales tienen menor influencia, se ha llevado a cabo un nuevo ajuste de la permeabilidad considerando únicamente las presiones de carga comunes más elevadas para cada temperatura ensayada (1,5 bar). Para 550 °C se llevó a cabo un ensayo a una presión de carga mayor (1,8 bar) que no se ha tenido en cuenta para considerar

presiones de carga iguales en cada bloque de temperaturas. De esta forma se consigue minimizar el efecto de los fenómenos superficiales durante la permeación y se caracteriza de manera más fiel los parámetros correspondientes al régimen difusivo en el seno de la muestra. Dicho ajuste se muestra en la *Figura 4.22*. En este caso, las parametrizaciones dan lugar a las siguientes ecuaciones:

- Ajuste no lineal:  $\Phi_{\text{Fe10Cr}} [\text{mol} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1/2} \cdot \text{s}^{-1}] = 8,19 \cdot 10^{-9} \cdot e^{\frac{-31,3[\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}]}{R \cdot T}}$
- Ajuste lineal:  $\Phi_{\text{Fe10Cr}} [\text{mol} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1/2} \cdot \text{s}^{-1}] = 2,47 \cdot 10^{-8} \cdot e^{\frac{-37,8[\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}]}{R \cdot T}}$



*Figura 4.22. Dependencia tipo Arrhenius de la permeabilidad para la muestra Fe10Cr: ajuste no lineal y ajuste lineal considerando únicamente las presiones de carga más elevadas para cada temperatura ensayada.*

En resumen, teniendo en cuenta los mismos criterios que para las muestras anteriores, la expresión que se utilizará como referencia para el Fe10Cr en el análisis de la influencia de los componentes metalúrgicos es la correspondiente a las presiones máximas de carga de la regresión lineal, dentro del intervalo de temperaturas comprendido entre 150 °C y 550 °C:

$$\Phi_{\text{Fe10Cr}} [\text{mol} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1/2} \cdot \text{s}^{-1}] = 2,47 \cdot 10^{-8} \cdot e^{\frac{-37,8[\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}]}{R \cdot T}}$$

#### 4.1.7 Fe14Cr

Se resumen a continuación los datos más relevantes de la muestra ensayada:

- Masa:  $m = 0,7914$  g
- Espesor:  $d = 1,30$  mm
- Diámetro de la muestra:  $d_M = 10,9$  mm
- Diámetro efectivo de permeación:  $d_P = 3,0$  mm
- Fecha de montaje de la columna: 02/07/2010
- Cronología de los ensayos: desde 06/07/2010 hasta 30/07/2010
- Rango de presiones ensayado: 0,1 bar ÷ 1,5 bar
- Rango de temperaturas ensayado: 550 °C ÷ 200 °C
- Ensayos considerados: 27

La secuencia de temperaturas en °C de los ensayos considerados fue: 550-510-475-400-350-300-250-200-250. La *Tabla 4.8* muestra los ensayos analizados ordenados por presiones de carga crecientes dentro de cada uno de los bloques de temperatura. En dicha tabla además de los valores de temperatura y presión de carga ensayados se muestran los valores de permeabilidad y flujo obtenidos mediante los dos ajustes descritos en el capítulo anterior.

El análisis de los resultados permite afirmar que el proceso de permeación de hidrógeno a través de la muestra ha tenido lugar mediante un régimen predominantemente difusivo con relaciones de  $J - p_h$  con potencias cercanas a 0,5. La *Figura 4.23* muestra dicha relación para cada una de las temperaturas analizadas mediante el método de regresión lineal. Salvo para la temperatura más baja, las potencias obtenidas (0,47-0,57-0,69-0,63-0,61-0,66) corroboran el régimen predominantemente difusivo anteriormente mencionado.

Fe14Cr_EFDA						
ensayo	[Pa]	[°C]	[mol m <sup>-1</sup> Pa <sup>-1/2</sup> s <sup>-1</sup> ]	[mol m <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> ]	[mol m <sup>-1</sup> Pa <sup>-1/2</sup> s <sup>-1</sup> ]	[mol m <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> ]
	$p_h$	$T$	$\Phi$	$J$	$\Phi$ (lineal)	$J$ (lineal)
Fe14Cr05	10585	550	9,65E-11	7,64E-06	9,95E-11	7,87E-06
Fe14Cr07	50949	550	8,97E-11	1,56E-05	8,98E-11	1,56E-05
Fe14Cr08	99110	550	8,39E-11	2,04E-05	8,34E-11	2,03E-05
<b>Fe14Cr06</b>	<b>150766</b>	<b>550</b>	<b>9,41E-11</b>	<b>2,81E-05</b>	<b>9,50E-11</b>	<b>2,84E-05</b>
Fe14Cr09	9747	510	3,56E-11	2,70E-06	3,60E-11	2,73E-06
Fe14Cr10	50728	510	4,18E-11	7,25E-06	4,22E-11	7,31E-06
Fe14Cr12	100960	510	4,76E-11	1,16E-05	4,80E-11	1,17E-05
<b>Fe14Cr11</b>	<b>147784</b>	<b>510</b>	<b>4,01E-11</b>	<b>1,19E-05</b>	<b>3,98E-11</b>	<b>1,18E-05</b>
Fe14Cr13	10388	476	1,19E-11	9,34E-07	1,22E-11	9,55E-07
Fe14Cr14	50327	476	1,54E-11	2,65E-06	1,55E-11	2,68E-06
Fe14Cr15	100414	476	1,83E-11	4,45E-06	1,89E-11	4,61E-06
<b>Fe14Cr16</b>	<b>150016</b>	<b>475</b>	<b>1,98E-11</b>	<b>5,90E-06</b>	<b>1,98E-11</b>	<b>5,91E-06</b>
Fe14Cr17	10465	401	6,06E-12	4,77E-07	5,65E-12	4,44E-07
Fe14Cr18	50586	401	5,49E-12	9,50E-07	5,26E-12	9,10E-07
Fe14Cr19	100794	401	8,06E-12	1,97E-06	7,75E-12	1,89E-06
<b>Fe14Cr20</b>	<b>149946</b>	<b>401</b>	<b>7,65E-12</b>	<b>2,28E-06</b>	<b>7,61E-12</b>	<b>2,27E-06</b>
Fe14Cr21	10184	350	3,04E-12	2,36E-07	2,96E-12	2,30E-07
Fe14Cr22	48972	350	3,23E-12	5,49E-07	3,59E-12	6,11E-07
Fe14Cr23	107050	350	4,14E-12	1,04E-06	4,49E-12	1,13E-06
<b>Fe14Cr24</b>	<b>149326</b>	<b>349</b>	<b>3,56E-12</b>	<b>1,06E-06</b>	<b>3,58E-12</b>	<b>1,07E-06</b>
Fe14Cr26	50204	300	1,13E-12	1,95E-07	1,24E-12	2,14E-07
Fe14Cr27	106378	300	1,05E-12	2,64E-07	1,05E-12	2,63E-07
<b>Fe14Cr29</b>	<b>150970</b>	<b>301</b>	<b>1,62E-12</b>	<b>4,86E-07</b>	<b>1,61E-12</b>	<b>4,82E-07</b>
Fe14Cr31	100553	251	1,39E-12	3,40E-07	1,18E-12	2,87E-07
Fe14Cr30	149496	250	1,09E-12	3,23E-07	9,45E-13	2,81E-07
<b>Fe14Cr34</b>	<b>150072</b>	<b>249</b>	<b>1,41E-12</b>	<b>4,20E-07</b>	<b>1,02E-12</b>	<b>3,03E-07</b>
<b>Fe14Cr32</b>	<b>151281</b>	<b>200</b>	<b>1,20E-12</b>	<b>3,59E-07</b>	<b>3,58E-13</b>	<b>1,07E-07</b>

Tabla 4.8. Resumen de los ensayos realizados para la muestra de Fe14Cr.

De acuerdo con el modelo correspondiente a régimen difusivo desarrollado en el capítulo anterior, a continuación se muestran en representación semilogarítmica los resultados de la permeabilidad de hidrógeno frente al inverso de la temperatura donde queda de manifiesto la dependencia tipo Arrhenius.

La Figura 4.24 muestra los resultados de permeabilidad teniendo en cuenta los 27 ensayos considerados y el ajuste exponencial correspondiente, tanto para la modelización lineal como para la no lineal. Las parametrizaciones dan lugar a las siguientes ecuaciones:

$$- \text{ Ajuste no lineal: } \Phi_{\text{Fe14Cr}} [\text{mol} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1/2} \cdot \text{s}^{-1}] = 4,37 \cdot 10^{-8} \cdot e^{\frac{-47,0[\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}]}{R \cdot T}}$$

$$- \text{ Ajuste lineal: } \Phi_{\text{Fe14Cr}} [\text{mol} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1/2} \cdot \text{s}^{-1}] = 9,59 \cdot 10^{-8} \cdot e^{\frac{-51,6[\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}]}{R \cdot T}}$$

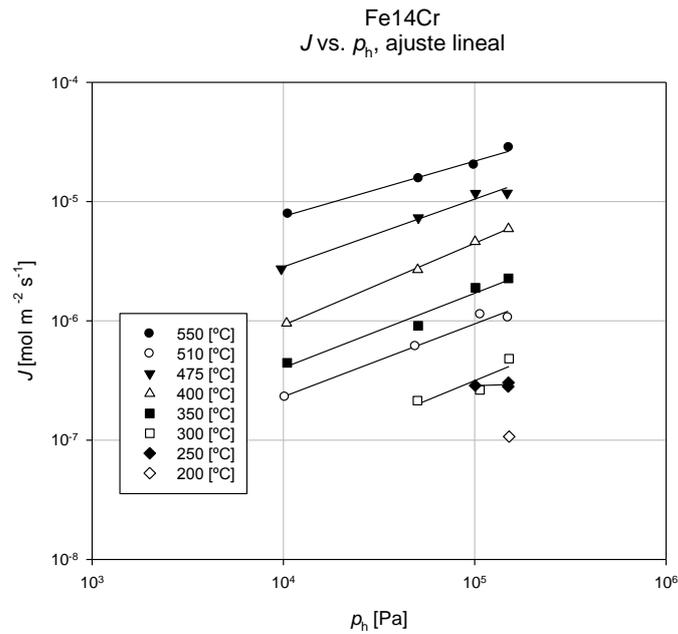


Figura 4.23 Relaciones entre flujo y presión de carga ( $J - p_h$ ) para la aleación Fe14Cr: 550 °C,  $J \propto p_h^{0,47}$ ; 510 °C,  $J \propto p_h^{0,57}$ ; 475 °C,  $J \propto p_h^{0,69}$ ; 400 °C,  $J \propto p_h^{0,63}$ ; 350 °C,  $J \propto p_h^{0,61}$ ; 300 °C,  $J \propto p_h^{0,66}$ ; 250 °C,  $J \propto p_h^{0,05}$  (#); 200 °C.

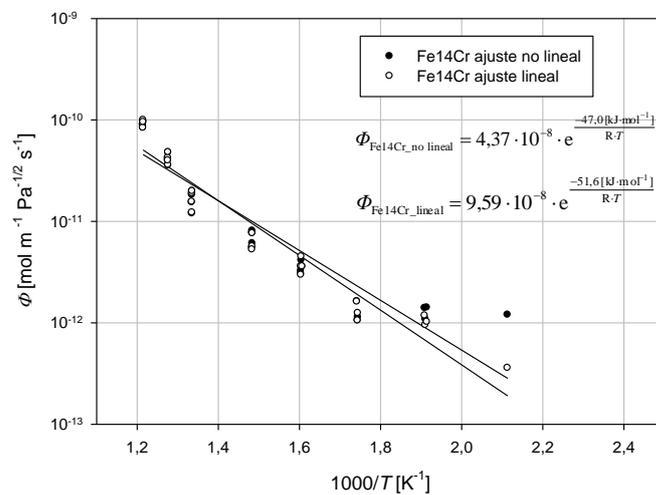
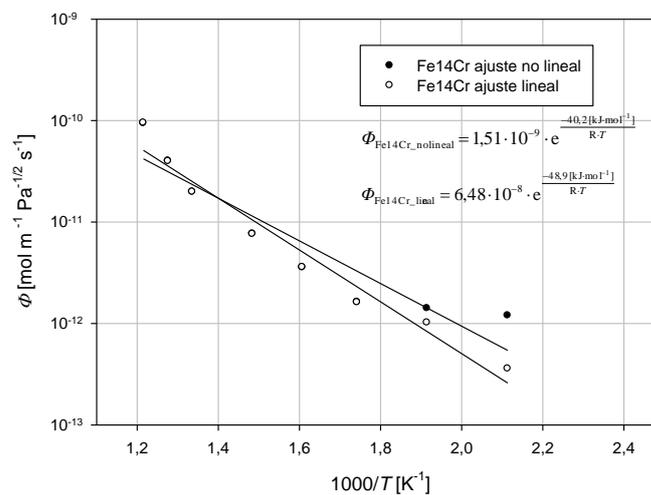


Figura 4.24. Dependencia tipo Arrhenius de la permeabilidad para la muestra Fe14Cr: ajuste no lineal y ajuste lineal con los 27 ensayos considerados.

Teniendo en cuenta que a mayores presiones de carga los fenómenos superficiales tienen menor influencia, se ha llevado a cabo un nuevo ajuste de la permeabilidad considerando únicamente las presiones de carga más elevadas para cada temperatura ensayada. De esta forma se consigue minimizar el efecto de los fenómenos superficiales durante la permeación y se caracteriza de manera más fiel los parámetros correspondientes al régimen difusivo en el seno de la muestra. Dicho ajuste se muestra en la *Figura 4.25*. En este caso, las parametrizaciones dan lugar a las siguientes ecuaciones

- Ajuste no lineal:  $\Phi_{\text{Fe14Cr}} [\text{mol} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1/2} \cdot \text{s}^{-1}] = 1,51 \cdot 10^{-9} \cdot e^{\frac{-40,2[\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}]}{R \cdot T}}$
- Ajuste lineal:  $\Phi_{\text{Fe14Cr}} [\text{mol} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1/2} \cdot \text{s}^{-1}] = 6,48 \cdot 10^{-8} \cdot e^{\frac{-48,9[\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}]}{R \cdot T}}$



*Figura 4.25. Dependencia tipo Arrhenius de la permeabilidad para la muestra Fe14Cr: ajuste no lineal y ajuste lineal considerando únicamente las presiones de carga más elevadas para cada temperatura ensayada.*

Un análisis más detallado de las permeabilidades obtenidas para esta muestra indica que es preferible llevar a cabo un doble ajuste tipo Arrhenius, uno para altas temperaturas (hasta 437 °C) y otro para bajas temperaturas. Este comportamiento está debidamente documentado [66] y será discutido en el apartado 4.3. La *Figura 4.26* muestra este doble ajuste tipo Arrhenius de acuerdo con las regresiones lineales de los ensayos que, al igual que en las muestras anteriores y atendiendo a los mismos criterios, serán los utilizados como referencia para el Fe14Cr.

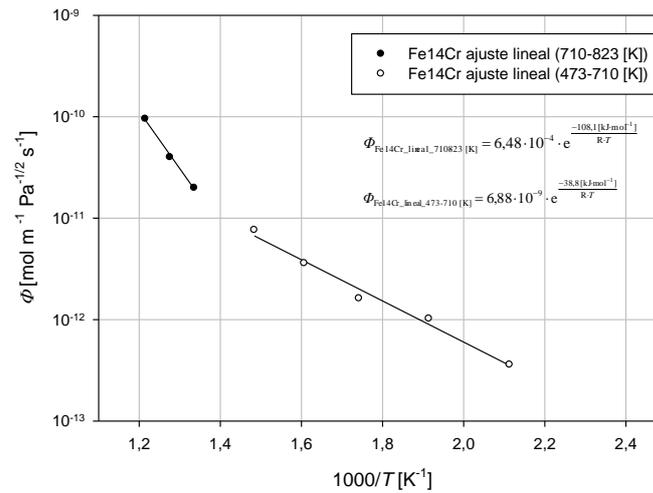


Figura 4.26. Doble ajuste tipo Arrhenius de la permeabilidad para la muestra Fe14Cr: ajuste lineal considerando únicamente las presiones de carga más elevadas para cada temperatura ensayada.

En resumen, estas son las expresiones que se utilizarán como referencia para el Fe14Cr en el análisis de la influencia de los componentes metalúrgicos:

$$437\text{ °C} \div 550\text{ °C} \quad \Phi_{\text{Fe14Cr}} [\text{mol} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1/2} \cdot \text{s}^{-1}] = 6,48 \cdot 10^{-4} \cdot e^{\frac{-108,1 [\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}]}{R \cdot T}}$$

$$200\text{ °C} \div 437\text{ °C} \quad \Phi_{\text{Fe14Cr}} [\text{mol} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1/2} \cdot \text{s}^{-1}] = 6,88 \cdot 10^{-9} \cdot e^{\frac{-38,8 [\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}]}{R \cdot T}}$$

#### 4.1.8 Fe10CrC

Se resumen a continuación los datos más relevantes de la muestra ensayada:

– Masa:	$m = 1,3270 \text{ g}$
– Espesor:	$d = 1,014 \text{ mm}$
– Diámetro de la muestra:	$d_M = 14,6 \text{ mm}$
– Diámetro efectivo de permeación:	$d_P = 3,0 \text{ mm}$
– Fecha de montaje de la columna:	25/10/2010
– Cronología de los ensayos:	desde 27/10/2010 hasta 09/12/2010
– Rango de presiones ensayado:	0,01 bar ÷ 1,5 bar
– Rango de temperaturas ensayado:	550 °C ÷ 200 °C
– Ensayos considerados:	35

La secuencia de temperaturas en °C de los ensayos considerados fue: 550-510-475-400-350-300-250-550-200. La *Tabla 4.9* muestra los ensayos analizados ordenados por presiones de carga crecientes dentro de cada uno de los bloques de temperatura. En dicha tabla además de los valores de temperatura y presión de carga ensayados se muestran los valores de permeabilidad y flujo obtenidos mediante los dos ajustes descritos en el capítulo anterior.

El análisis de los resultados permite afirmar que el proceso de permeación de hidrógeno a través de la muestra ha tenido lugar mediante un régimen predominantemente difusivo con relaciones de  $J - p_h$  con potencias cercanas a 0,5. La *Figura 4.27* muestra dicha relación para cada una de las temperaturas analizadas mediante el método de regresión lineal. Salvo para la temperatura más baja, las potencias obtenidas (0,58-0,60-0,59-0,61-0,60-0,57-0,55) corroboran el régimen predominantemente difusivo anteriormente mencionado.

Fe10CrC_EFDA						
ensayo	[Pa]	[°C]	[mol m <sup>-1</sup> Pa <sup>-1/2</sup> s <sup>-1</sup> ]	[mol m <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> ]	[mol m <sup>-1</sup> Pa <sup>-1/2</sup> s <sup>-1</sup> ]	[mol m <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> ]
$p_h$	$T$	$\Phi$	$J$	$\Phi$ (lineal)	$J$ (lineal)	
Fe10CrC08	1525	550	8,81E-11	3,39E-06	8,64E-11	3,33E-06
Fe10CrC09	9974	550	1,01E-10	9,94E-06	1,04E-10	1,02E-05
Fe10CrC11	50297	550	1,20E-10	2,66E-05	1,23E-10	2,73E-05
Fe10CrC10	100681	549	1,32E-10	4,14E-05	1,35E-10	4,24E-05
Fe10CrC07	150377	551	1,48E-10	5,67E-05	1,50E-10	5,75E-05
<b>Fe10CrC06</b>	<b>150450</b>	<b>550</b>	<b>1,44E-10</b>	<b>5,53E-05</b>	<b>1,46E-10</b>	<b>5,57E-05</b>
Fe10CrC43	151317	549	1,10E-10	4,29E-05	1,11E-10	4,26E-05
Fe10CrC42	152322	549	1,03E-10	3,97E-05	1,02E-10	3,93E-05
Fe10CrC13	10309	510	7,73E-11	7,74E-06	7,82E-11	7,83E-06
Fe10CrC15	50364	512	9,17E-11	2,03E-05	9,37E-11	2,07E-05
Fe10CrC16	101184	512	9,83E-11	3,08E-05	1,00E-10	3,14E-05
<b>Fe10CrC14</b>	<b>150257</b>	<b>510</b>	<b>9,78E-11</b>	<b>3,74E-05</b>	<b>1,02E-10</b>	<b>3,89E-05</b>
Fe10CrC18	10178	476	5,63E-11	5,61E-06	5,71E-11	5,68E-06
Fe10CrC19	50152	477	6,71E-11	1,48E-05	6,83E-11	1,51E-05
Fe10CrC21	102178	476	7,01E-11	2,21E-05	7,13E-11	2,25E-05
<b>Fe10CrC20</b>	<b>149629</b>	<b>475</b>	<b>7,06E-11</b>	<b>2,69E-05</b>	<b>7,21E-11</b>	<b>2,75E-05</b>
Fe10CrC24	9949	401	2,39E-11	2,35E-06	2,48E-11	2,44E-06
Fe10CrC25	50304	401	2,88E-11	6,36E-06	2,99E-11	6,60E-06
Fe10CrC26	101324	401	3,08E-11	9,67E-06	3,20E-11	1,00E-05
<b>Fe10CrC23</b>	<b>149692</b>	<b>400</b>	<b>3,23E-11</b>	<b>1,23E-05</b>	<b>3,32E-11</b>	<b>1,27E-05</b>
Fe10CrC29	10241	351	1,34E-11	1,34E-06	1,35E-11	1,35E-06
Fe10CrC30	50268	351	1,56E-11	3,44E-06	1,59E-11	3,53E-06
Fe10CrC31	101013	351	1,71E-11	5,35E-06	1,76E-11	5,53E-06
<b>Fe10CrC28</b>	<b>150174</b>	<b>350</b>	<b>1,68E-11</b>	<b>6,43E-06</b>	<b>1,72E-11</b>	<b>6,57E-06</b>
Fe10CrC33	10208	301	6,42E-12	6,40E-07	6,35E-12	6,33E-07
Fe10CrC35	49813	301	6,47E-12	1,42E-06	6,67E-12	1,47E-06
Fe10CrC36	101768	301	7,58E-12	2,38E-06	7,72E-12	2,43E-06
<b>Fe10CrC34</b>	<b>149695</b>	<b>300</b>	<b>7,47E-12</b>	<b>2,85E-06</b>	<b>7,57E-12</b>	<b>2,89E-06</b>
Fe10CrC39	10216	250	3,25E-12	3,24E-07	3,00E-12	2,99E-07
Fe10CrC40	50286	250	3,47E-12	7,68E-07	3,47E-12	7,68E-07
Fe10CrC41	99393	249	3,08E-12	9,57E-07	3,11E-12	9,67E-07
<b>Fe10CrC38</b>	<b>151023</b>	<b>249</b>	<b>3,51E-12</b>	<b>1,35E-06</b>	<b>3,57E-12</b>	<b>1,37E-06</b>
Fe10CrC45	50270	202	3,29E-12	7,28E-07	3,61E-12	7,99E-07
Fe10CrC46	101055	200	1,71E-12	8,49E-07	2,74E-12	8,59E-07
Fe10CrC47	151146	201	2,23E-12	8,54E-07	2,37E-12	9,09E-07

Tabla 4.9. Resumen de los ensayos realizados para la muestra de Fe10CrC.

De acuerdo con el modelo correspondiente a régimen difusivo desarrollado en el capítulo anterior, a continuación se muestran en representación semilogarítmica los resultados de la permeabilidad de hidrógeno frente al inverso de la temperatura donde queda de manifiesto la dependencia tipo Arrhenius.

La Figura 4.28 muestra los resultados de permeabilidad teniendo en cuenta los 35 ensayos considerados y el ajuste exponencial correspondiente, tanto para el ajuste del tipo lineal como para el ajuste no lineal. Las parametrizaciones dan lugar a las siguientes ecuaciones:

$$- \text{Ajuste no lineal: } \Phi_{\text{Fe10CrC}} [\text{mol} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1/2} \cdot \text{s}^{-1}] = 3,74 \cdot 10^{-8} \cdot e^{\frac{-39,8[\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}]}{R \cdot T}}$$

$$- \text{Ajuste lineal: } \Phi_{\text{Fe10CrC}} [\text{mol} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1/2} \cdot \text{s}^{-1}] = 3,32 \cdot 10^{-8} \cdot e^{\frac{-39,0[\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}]}{R \cdot T}}$$

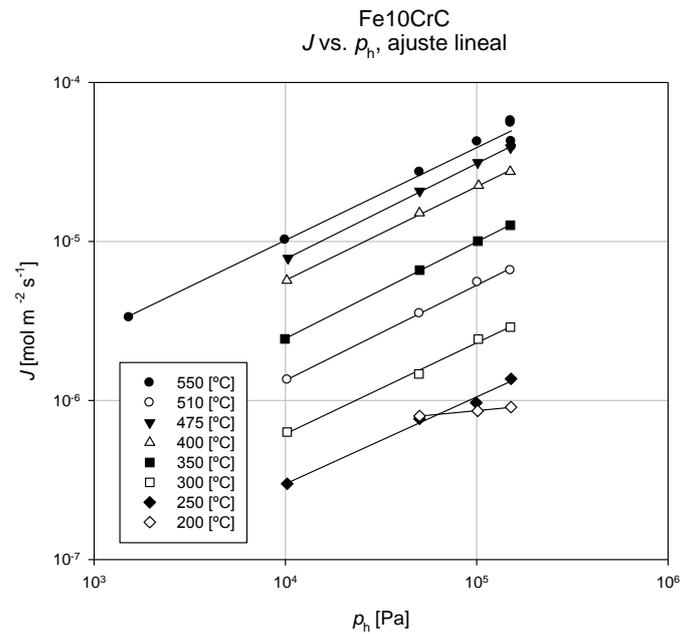


Figura 4.27. Relaciones entre flujo y presión de carga ( $J - p_h$ ) para la aleación Fe10CrC: 550 °C,  $J \propto p_h^{0,58}$ ; 510 °C,  $J \propto p_h^{0,60}$ ; 475 °C,  $J \propto p_h^{0,59}$ ; 400 °C,  $J \propto p_h^{0,61}$ ; 350 °C,  $J \propto p_h^{0,60}$ ; 300 °C,  $J \propto p_h^{0,57}$ ; 250 °C,  $J \propto p_h^{0,55}$ ; 200 °C  $J \propto p_h^{0,12}$  (#).

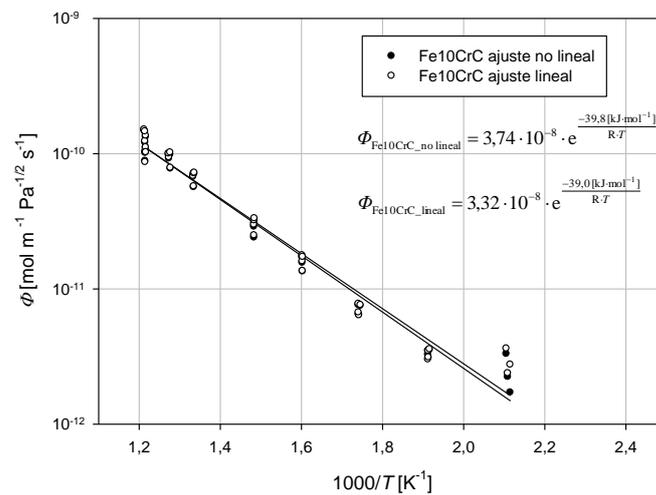
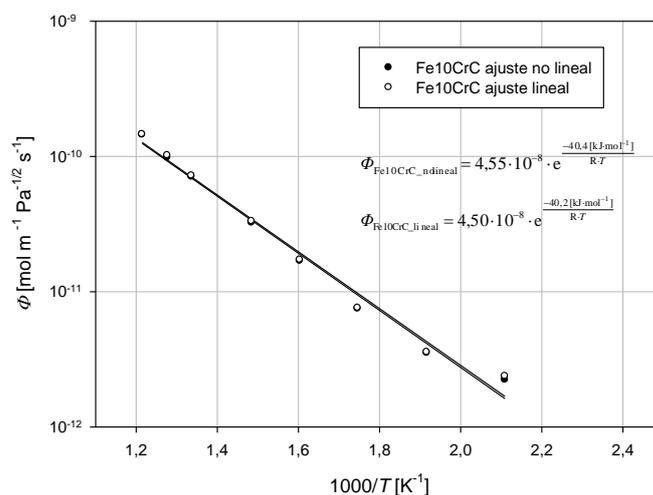


Figura 4.28. Dependencia tipo Arrhenius de la permeabilidad para la muestra Fe10CrC: ajuste no lineal y ajuste lineal con los 35 ensayos considerados.

Teniendo en cuenta que a mayores presiones de carga los fenómenos superficiales tienen menor influencia, se ha llevado a cabo un nuevo ajuste de la permeabilidad considerando únicamente las presiones de carga más elevadas para cada temperatura ensayada. De esta forma se consigue minimizar el efecto de los fenómenos superficiales durante la permeación y se caracteriza de manera más fiel los parámetros correspondientes al régimen difusivo en el seno de la muestra. Dicho ajuste se muestra en la *Figura 4.29*. En este caso, las parametrizaciones dan lugar a las siguientes ecuaciones:

- Ajuste no lineal:  $\Phi_{\text{Fe10CrC}} [\text{mol} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1/2} \cdot \text{s}^{-1}] = 4,55 \cdot 10^{-8} \cdot e^{\frac{-40,4 [\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}]}{R \cdot T}}$
- Ajuste lineal:  $\Phi_{\text{Fe10CrC}} [\text{mol} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1/2} \cdot \text{s}^{-1}] = 4,50 \cdot 10^{-8} \cdot e^{\frac{-40,2 [\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}]}{R \cdot T}}$



*Figura 4.29. Dependencia tipo Arrhenius de la permeabilidad para la muestra Fe10CrC: ajuste no lineal y ajuste lineal considerando únicamente las presiones de carga más elevadas para cada temperatura ensayada.*

En resumen, teniendo en cuenta los mismos criterios que para las muestras anteriores, la expresión que se utilizará como referencia para el Fe10CrC en el análisis de la influencia de los componentes metalúrgicos es la correspondiente a las presiones máximas de carga de la regresión lineal, dentro del intervalo de temperaturas comprendido entre 200 °C y 550 °C:

$$\Phi_{\text{Fe10CrC}} [\text{mol} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1/2} \cdot \text{s}^{-1}] = 4,50 \cdot 10^{-8} \cdot e^{\frac{-40,2 [\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}]}{R \cdot T}}$$

#### 4.1.9 Fe9CrC

Se resumen a continuación los datos más relevantes de la muestra ensayada:

– Masa:	$m = 1,3230 \text{ g}$
– Espesor:	$d = 1,023 \text{ mm}$
– Diámetro de la muestra:	$d_M = 14,6 \text{ mm}$
– Diámetro efectivo de permeación:	$d_P = 3,4 \text{ mm}$
– Fecha de montaje de la columna:	22/03/2011
– Cronología de los ensayos:	desde 28/03/2011 hasta 13/05/2011
– Rango de presiones ensayado:	0,1 bar ÷ 1,5 bar
– Rango de temperaturas ensayado:	550 °C ÷ 200 °C
– Ensayos considerados:	31

La secuencia de temperaturas en °C de los ensayos considerados fue: 550-475-510-400-350-300-250-200. La *Tabla 4.10* muestra los ensayos analizados ordenados por presiones de carga crecientes dentro de cada uno de los bloques de temperatura. En dicha tabla además de los valores de temperatura y presión de carga ensayados se muestran los valores de permeabilidad y flujo obtenidos mediante los dos ajustes descritos en el capítulo anterior.

El análisis de los resultados permite afirmar que el proceso de permeación de hidrógeno a través de la muestra ha tenido lugar mediante un régimen predominantemente difusivo con relaciones de  $J - p_h$  con potencias cercanas a 0,5. La *Figura 4.30* muestra dicha relación para cada una de las temperaturas analizadas mediante el método de regresión lineal. Salvo para una de las temperaturas más bajas, las potencias obtenidas (0,52-0,49-0,51-0,49-0,50-0,48-0,50) corroboran el régimen predominantemente difusivo anteriormente mencionado.

Fe9CrC_EFDA						
ensayo	[Pa]	[°C]	[mol m <sup>-1</sup> Pa <sup>-1/2</sup> s <sup>-1</sup> ]	[mol m <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> ]	[mol m <sup>-1</sup> Pa <sup>-1/2</sup> s <sup>-1</sup> ]	[mol m <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> ]
	<i>p<sub>h</sub></i>	<i>T</i>	$\Phi$	<i>J</i>	$\Phi$ (lineal)	<i>J</i> (lineal)
Fe9CrC10	10968	551	1,72E-10	1,76E-05	1,73E-10	1,77E-05
Fe9CrC11	50472	550	1,88E-10	4,13E-05	1,83E-10	4,01E-05
Fe9CrC12	101277	550	2,00E-10	6,22E-05	1,99E-10	6,19E-05
<b>Fe9CrC13</b>	<b>151418</b>	<b>549</b>	<b>1,96E-10</b>	<b>7,47E-05</b>	<b>1,72E-10</b>	<b>6,55E-05</b>
Fe9CrC15	10261	476	9,48E-11	9,39E-06	9,32E-11	9,23E-06
Fe9CrC17	50415	477	1,05E-10	2,31E-05	1,02E-10	2,23E-05
Fe9CrC18	100820	476	1,08E-10	3,36E-05	1,06E-10	3,30E-05
<b>Fe9CrC16</b>	<b>150019</b>	<b>477</b>	<b>1,05E-10</b>	<b>3,96E-05</b>	<b>8,90E-11</b>	<b>3,37E-05</b>
Fe9CrC20	10246	510	1,30E-10	1,29E-05	1,29E-10	1,27E-05
Fe9CrC22	50377	511	1,42E-10	3,11E-05	1,40E-10	3,08E-05
Fe9CrC23	101121	512	1,48E-10	4,61E-05	1,41E-10	4,38E-05
<b>Fe9CrC21</b>	<b>149801</b>	<b>510</b>	<b>1,41E-10</b>	<b>5,32E-05</b>	<b>1,19E-10</b>	<b>4,50E-05</b>
Fe9CrC25	10243	399	5,01E-11	4,96E-06	4,59E-11	4,54E-06
Fe9CrC27	50465	400	5,03E-11	1,10E-05	4,72E-11	1,04E-05
Fe9CrC28	101069	400	5,09E-11	1,58E-05	4,83E-11	1,50E-05
<b>Fe9CrC26</b>	<b>150431</b>	<b>399</b>	<b>4,91E-11</b>	<b>1,86E-05</b>	<b>4,31E-11</b>	<b>1,64E-05</b>
Fe9CrC30	10222	351	2,57E-11	2,54E-06	1,97E-11	1,95E-06
Fe9CrC31	50526	352	2,14E-11	4,71E-06	2,02E-11	4,45E-06
Fe9CrC33	100581	352	2,57E-11	7,96E-06	2,25E-11	6,96E-06
<b>Fe9CrC32</b>	<b>150693</b>	<b>352</b>	<b>2,33E-11</b>	<b>8,85E-06</b>	<b>1,85E-11</b>	<b>7,02E-06</b>
Fe9CrC36	10215	302	1,42E-11	1,40E-06	1,07E-11	1,05E-06
Fe9CrC37	50273	302	1,39E-11	3,05E-06	1,06E-11	2,33E-06
Fe9CrC38	101106	302	1,30E-11	4,02E-06	1,06E-11	3,31E-06
<b>Fe9CrC35</b>	<b>151113</b>	<b>303</b>	<b>1,25E-11</b>	<b>4,75E-06</b>	<b>9,96E-12</b>	<b>3,78E-06</b>
Fe9CrC40	10196	251	9,98E-12	9,85E-07	7,35E-12	7,25E-07
Fe9CrC41	50352	252	7,91E-12	1,74E-06	6,13E-12	1,34E-06
Fe9CrC43	101086	251	7,73E-12	2,40E-06	5,68E-12	1,77E-06
<b>Fe9CrC42</b>	<b>149898</b>	<b>251</b>	<b>6,56E-12</b>	<b>2,48E-06</b>	<b>5,11E-12</b>	<b>1,93E-06</b>
Fe9CrC47	50424	201	4,02E-12	8,83E-07	2,76E-12	6,05E-07
Fe9CrC48	100977	201	3,40E-12	1,06E-06	2,77E-12	8,60E-07
<b>Fe9CrC46</b>	<b>149485</b>	<b>201</b>	<b>3,13E-12</b>	<b>1,18E-06</b>	<b>2,76E-12</b>	<b>1,04E-06</b>

Tabla 4.10. Resumen de los ensayos realizados para la muestra de Fe9CrC.

De acuerdo con el modelo correspondiente a régimen difusivo desarrollado en el capítulo anterior, a continuación se muestran en representación semilogarítmica los resultados de la permeabilidad de hidrógeno frente al inverso de la temperatura donde queda de manifiesto la dependencia tipo Arrhenius.

La Figura 4.31 muestra los resultados de permeabilidad teniendo en cuenta los 31 ensayos considerados y el ajuste exponencial correspondiente, tanto para la modelización lineal como para la no lineal. Las parametrizaciones dan lugar a las siguientes ecuaciones:

- Ajuste no lineal:  $\Phi_{Fe9CrC} [\text{mol} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1/2} \cdot \text{s}^{-1}] = 4,40 \cdot 10^{-8} \cdot e^{\frac{-37,9 [\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}]}{R \cdot T}}$
- Ajuste lineal:  $\Phi_{Fe9CrC} [\text{mol} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1/2} \cdot \text{s}^{-1}] = 6,06 \cdot 10^{-8} \cdot e^{\frac{-40,4 [\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}]}{R \cdot T}}$

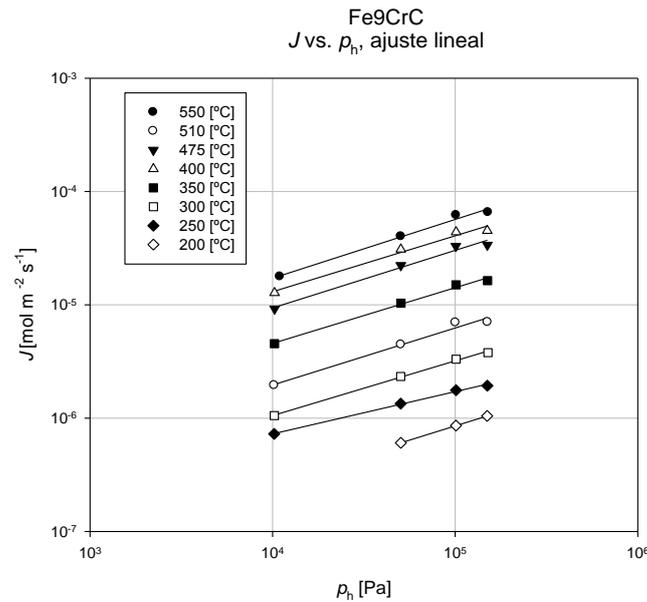


Figura 4.30. Relaciones entre flujo y presión de carga ( $J - p_h$ ) para la aleación Fe9CrC: 550 °C,  $J \propto p_h^{0,52}$ ; 510 °C,  $J \propto p_h^{0,49}$ ; 475 °C,  $J \propto p_h^{0,51}$ ; 400 °C,  $J \propto p_h^{0,49}$ ; 350 °C,  $J \propto p_h^{0,50}$ ; 300 °C,  $J \propto p_h^{0,48}$ ; 250 °C,  $J \propto p_h^{0,37}$  (#); 200 °C,  $J \propto p_h^{0,50}$ ; 150 °C.

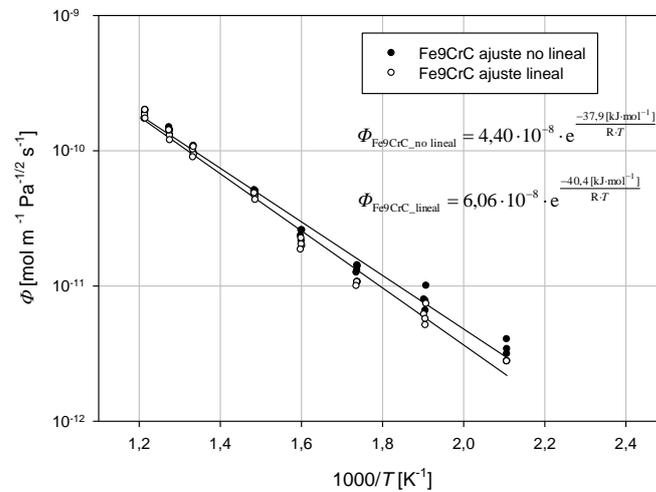
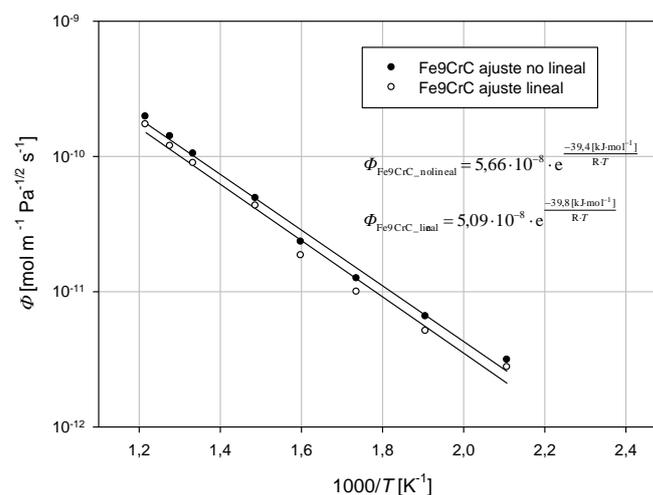


Figura 4.31. Dependencia tipo Arrhenius de la permeabilidad para la muestra Fe9CrC: ajuste no lineal y ajuste lineal con los 31 ensayos considerados.

Teniendo en cuenta que a mayores presiones de carga los fenómenos superficiales tienen menor influencia, se ha llevado a cabo un nuevo ajuste de la permeabilidad considerando únicamente las presiones de carga más elevadas para cada temperatura ensayada. De esta forma se consigue minimizar el efecto de los fenómenos superficiales durante la permeación y se caracteriza de manera más fiel los parámetros correspondientes al régimen difusivo en el seno de la muestra. Dicho ajuste se muestra en la *Figura 4.32*. En este caso, las parametrizaciones dan lugar a las siguientes ecuaciones:

- Ajuste no lineal:  $\Phi_{\text{Fe9CrC}} [\text{mol} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1/2} \cdot \text{s}^{-1}] = 5,66 \cdot 10^{-8} \cdot e^{\frac{-39,4 [\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}]}{R \cdot T}}$
- Ajuste lineal:  $\Phi_{\text{Fe9CrC}} [\text{mol} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1/2} \cdot \text{s}^{-1}] = 5,09 \cdot 10^{-8} \cdot e^{\frac{-39,8 [\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}]}{R \cdot T}}$



*Figura 4.32. Dependencia tipo Arrhenius de la permeabilidad para la muestra Fe9CrC: ajuste no lineal y ajuste lineal considerando únicamente las presiones de carga más elevadas para cada temperatura ensayada.*

En resumen, teniendo en cuenta los mismos criterios que para las muestras anteriores, la expresión que se utilizará como referencia para el Fe9CrC en el análisis de la influencia de los componentes metalúrgicos es la correspondiente a las presiones máximas de carga de la regresión lineal, dentro del intervalo de temperaturas comprendido entre 200 °C y 550 °C:

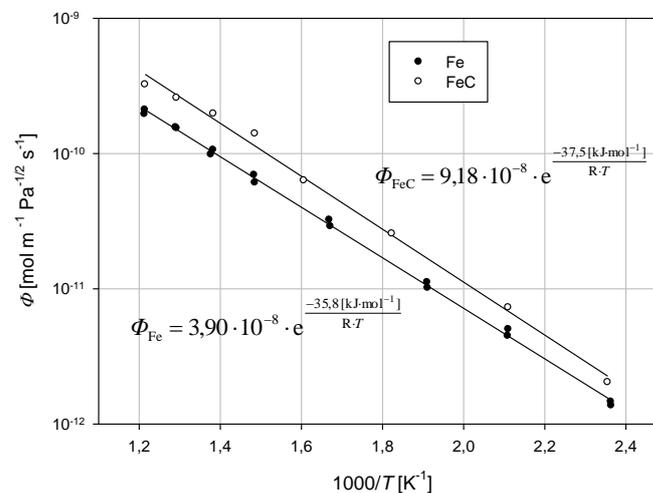
$$\Phi_{\text{Fe9CrC}} [\text{mol} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1/2} \cdot \text{s}^{-1}] = 5,09 \cdot 10^{-8} \cdot e^{\frac{-39,8 [\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}]}{R \cdot T}}$$

## 4.2 Análisis de la influencia de las diferentes adiciones

### 4.2.1 Análisis de la influencia del C

La comparación entre los resultados obtenidos para el Fe con los resultados obtenidos para la aleación FeC es la forma directa de analizar la influencia del contenido en C en la permeabilidad del hidrógeno, ya que no se tienen en cuenta los posibles efectos sinérgicos causados por la presencia de P o de Cr.

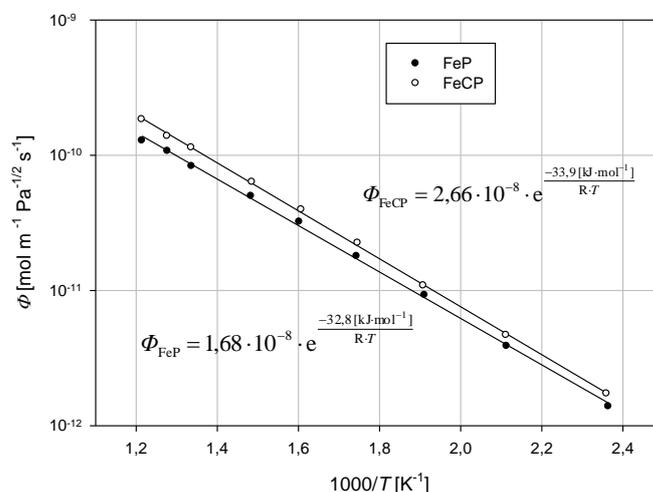
De acuerdo con los resultados obtenidos para estas dos aleaciones (Fe y FeC), la energía de activación de permeación en ambas muestras es similar y se produce un ligero aumento del factor pre-exponencial. La *Figura 4.33* muestra el aumento de la permeabilidad debido a la presencia de bajos contenidos de C (ver *Tabla 2.15*). Estos resultados se encuentran en concordancia con los datos publicados en la literatura: la adición de pequeñas cantidades de C en aleaciones férreas implica un ligero aumento de la permeabilidad sin que la energía de activación de permeación se vea afectada; esta tendencia se invierte y se obtienen valores cada vez menores de la permeabilidad a medida que aumenta el contenido de C [54,67].



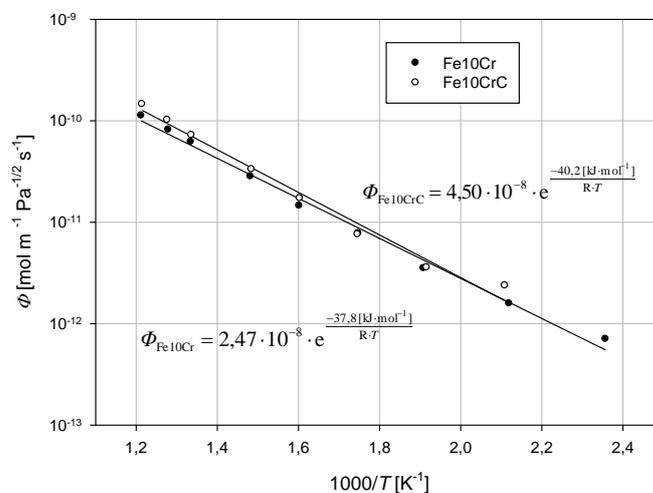
*Figura 4.33. Permeabilidad obtenida para las aleaciones Fe y FeC.*

Estos resultados parecen indicar que la interacción del hidrógeno con el material se ve afectada ligeramente ante la presencia de pequeñas cantidades de C. Esto podría deberse a la interacción directa del hidrógeno con el C o con los traps que se generan en la estructura cristalina por la adición de C a la aleación [68,69].

Los efectos causados por la adición del C conjuntamente con la presencia de P y de Cr pueden analizarse comparando los resultados obtenidos para las aleaciones FeP y FeCP (ver *Figura 4.34*) y Fe10Cr y Fe 10CrC (ver *Figura 4.35*), respectivamente. En el primer caso se observa un pequeño incremento de la permeabilidad para la aleación que contiene C en todo el rango de temperaturas ensayado. Un incremento similar se producía al añadir una cantidad similar de C (aproximadamente 45 ppm en peso) a la muestra de Fe (ver *Tabla 2.15*). Esto parece indicar que independientemente de la presencia de P (en ambos casos aproximadamente 88 ppm en peso), la adición de pequeñas cantidades de C produce un ligero aumento de la permeabilidad del hidrógeno.



*Figura 4.34. Permeabilidad obtenida para las aleaciones FeP y FeCP.*



*Figura 4.35. Permeabilidad obtenida para las aleaciones Fe10Cr y Fe10CrC.*

En lo que se refiere a las aleaciones comparables que contienen Cr, no se ha observado ningún incremento de la permeabilidad al añadir pequeñas cantidades de C. En términos generales, el contenido de Cr por sí mismo (en este caso 10,10 % en peso, ver *Tabla 2.15*) parece ser un factor de mayor importancia. La influencia del contenido en Cr se ha estudiado de forma extensiva [54,67] y se discutirá con más detalle en el siguiente apartado. Aparentemente, por tanto, la influencia del contenido en C parece despreciable en el caso de aleaciones que contengan Cr, en tanto en cuanto los valores de permeabilidad obtenidos permanecen prácticamente constantes en las dos muestras en todo el rango de temperaturas ensayado. De acuerdo con estos resultados experimentales la influencia del Cr como elemento de aleación parece enmascarar el efecto descrito con anterioridad del C en la permeabilidad del hidrógeno. Sin embargo, se debe destacar que la cantidad de C añadida en este caso para la muestra de Fe10CrC es muy superior (aproximadamente 800 ppm, ver *Tabla 2.15*) que la analizada en los dos casos anteriores. Esta adición superior puede llevar a un comportamiento distinto en el seno de la red cristalina, de forma que pequeñas cantidades de C se disuelvan en la red, mientras que cantidades superiores conlleven la formación de carburos [70]. La aparición de estos carburos sería la responsable del decremento de la permeabilidad al aumentar la cantidad de C, tal y como se ha comentado anteriormente [67]. Se puede concluir, por lo tanto, que tras un pequeño incremento de la permeabilidad debido a la presencia de varias decenas de ppm en peso de C en aleaciones férreas, la adición de cantidades superiores de C conllevará un decremento de la permeabilidad [68,69]. En nuestro caso, obviando la presencia de Cr, se ha observado una influencia prácticamente nula de la permeabilidad al añadir 820 ppm en peso de C.

### 4.2.2 Análisis de la influencia del Cr

La comparación entre los resultados obtenidos para el Fe con los resultados obtenidos para las aleaciones Fe5Cr, Fe10Cr y Fe14Cr es la forma directa de analizar la influencia del contenido en Cr en la permeabilidad del hidrógeno, ya que la única variable de las aleaciones que se modifica es el contenido en Cr (ver *Tabla 2.15*). La *Figura 4.36* muestra la permeabilidad obtenida experimentalmente para dichas aleaciones dentro del rango de temperaturas ensayado. Como se puede observar las aleaciones Fe5Cr y Fe10Cr se ajustan a una ley tipo Arrhenius en cada caso, siempre dentro del rango de temperaturas ensayado. Sin embargo, para la aleación Fe14Cr, se han necesitado dos ajustes tipo Arrhenius: uno para temperaturas altas (por encima de 437 °C) y otro para temperaturas bajas. La discontinuidad de miscibilidad documentada para el sistema Cr-Fe [41,71,72] podría ser responsable de la necesidad de utilización de este doble ajuste, en tanto en cuanto la solución (Cr,αFe) se descompone en dos fases ferríticas, (αFe) y (Cr), dentro de la mencionada discontinuidad (ver *Figura 4.37*). La temperatura y el contenido en Cr identificados para esta variación del comportamiento en la permeabilidad se encuentran dentro de los límites de la mencionada discontinuidad de miscibilidad.

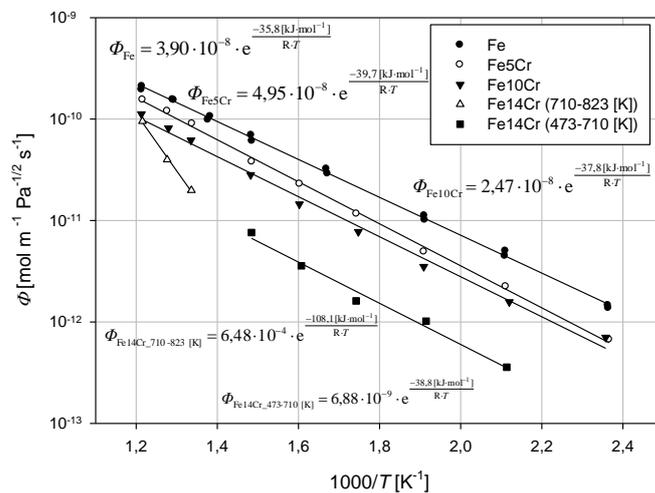


Figura 4.36. Permeabilidad obtenida para las aleaciones Fe, Fe5Cr, Fe10Cr y Fe14Cr.

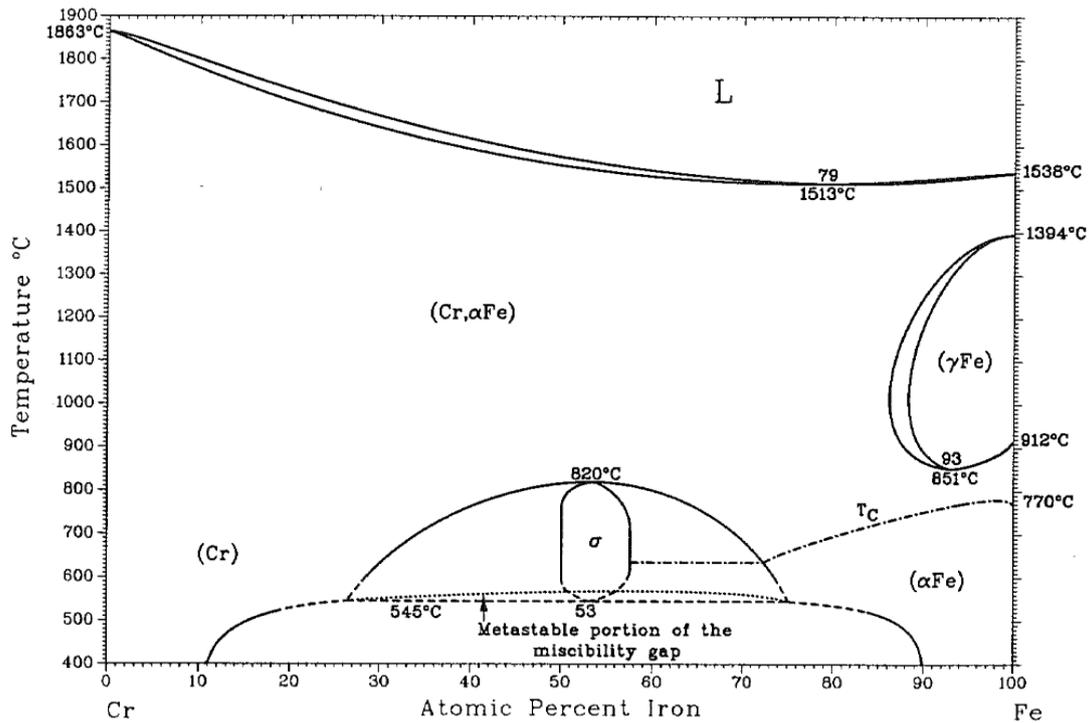
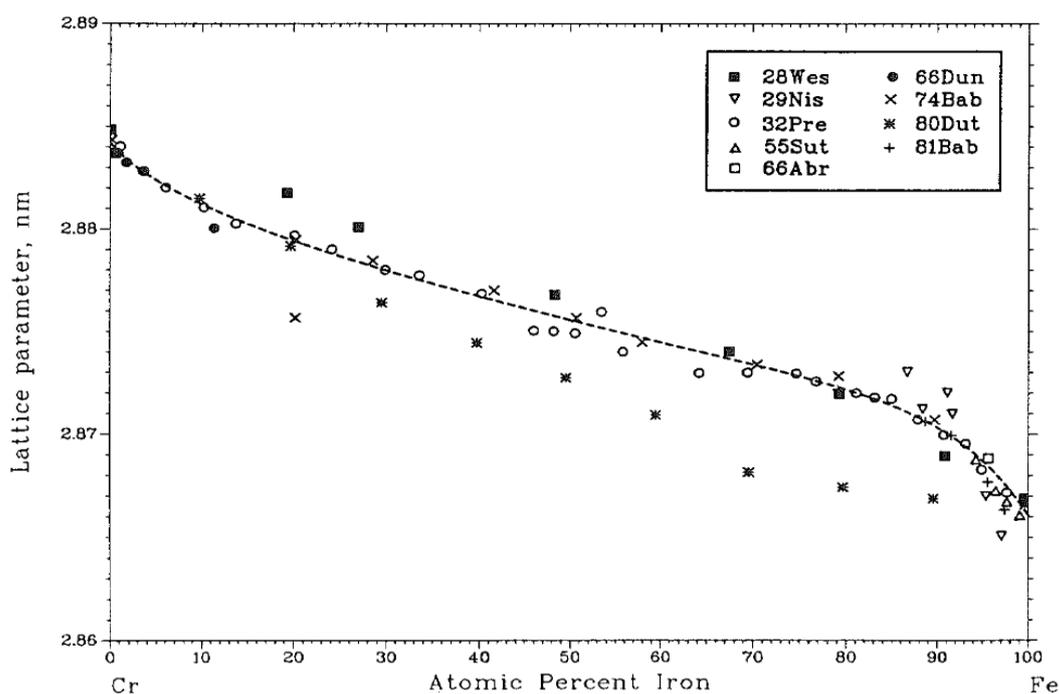


Figura 4.37. Diagrama de fases Cr-Fe [41].

En cualquier caso, resulta evidente que el Cr tiene influencia en la reducción de la permeabilidad: el incremento del contenido de Cr en la aleación, conduce a valores menores de la permeabilidad para los contenidos de Cr estudiados y para el rango de temperaturas y presiones de carga ensayados experimentalmente. Estos resultados coinciden con la tendencia general descrita en la literatura [54,66,67,73]. El efecto de la disminución de la permeabilidad al aumentar el contenido en Cr podría atribuirse a la interacción de los átomos de hidrógeno con los átomos de Cr que muestran distintas tendencias de ordenación a medida que aumenta la concentración de Cr. Se sabe que a bajas concentraciones de Cr, los átomos de Cr tienden a distribuirse de forma aleatoria en la matriz ferrítica. A mayores concentraciones, por el contrario, los átomos de Cr tienden a aglomerarse en forma de cúmulos o “clusters” [74-76], modificando de esta forma la microestructura. Así, dependiendo del contenido en Cr de la aleación, los átomos de Cr tienden al ordenamiento de corto alcance (short-range ordering) o a la agrupación de corto alcance (short range clustering), precisamente en los valores de concentración de Cr con los que se ha trabajado [77]. Es más, se han documentado cambios en propiedades termodinámicas y en propiedades magnéticas para aleaciones FeCr precisamente debido a esta variación del comportamiento de los átomos de Cr [78]. Además, el parámetro de red de las fases bcc involucradas en aleaciones FeCr

experimenta variaciones elevadas cuando el contenido en Cr es pequeño (ver *Figura 4.38*). Por debajo de 400 °C la tendencia de la curva del parámetro de red frente al contenido en Cr se mantiene, mientras que por encima de 400 °C, el parámetro de red depende también del grado de descomposición de la solución (Cr, $\alpha$ Fe) [41]. En nuestro caso, parece razonable afirmar que la permeabilidad del hidrógeno en las aleaciones FeCr se encuentra afectada por estas distintas propiedades microestructurales dependientes del contenido en Cr.



*Figura 4.38. Parámetros de red de las fases ( $\alpha$ Fe), (Cr) y ( $\alpha$ Fe,Cr) a temperatura ambiente [41].*

La *Figura 4.39* muestra la permeabilidad obtenida experimentalmente para las aleaciones Fe<sub>10</sub>CrC y Fe<sub>9</sub>CrC (ver *Tabla 2.15*). En dicha figura se observa nuevamente el efecto ya comentado de la disminución de la permeabilidad ante aumentos de concentración de Cr, considerando una influencia prácticamente nula por la presencia del C, tal y como se ha comentado en el apartado anterior.

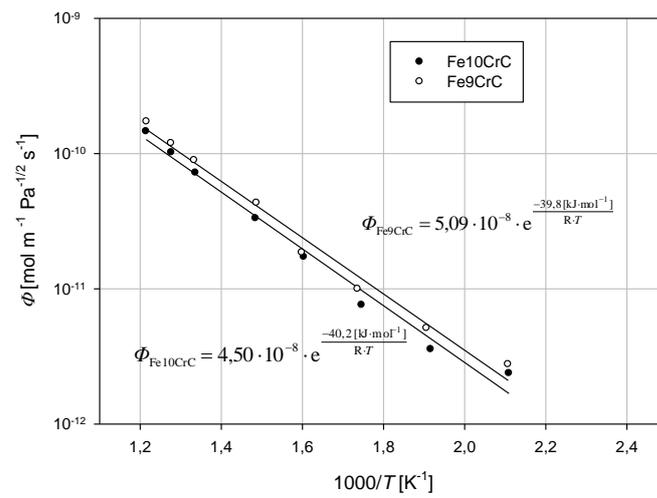


Figura 4.39. Permeabilidad obtenida para las aleaciones Fe10CrC y Fe9CrC.

### 4.2.3 Análisis de la influencia del P

Tal y como se ha comentado anteriormente, los resultados experimentales obtenidos para todas las muestras se ajustan a tendencias tipo Arrhenius en cada uno de los casos. Si se asume que durante los ensayos no se ha producido ningún cambio en las condiciones superficiales de las muestras, se puede apreciar que la adición de P conlleva un decrecimiento en la permeabilidad para todo el rango de temperaturas y presiones de carga analizado. Además, el valor de la energía de activación de permeación resulta ser ligeramente menor para las muestras que contienen P.

Este comportamiento se ha observado y cuantificado para las dos aleaciones ensayadas que contienen P al ser comparadas con sus respectivas parejas (ver *Figura 4.40* y *Figura 4.41*). Este efecto puede atribuirse a la segregación de borde de grano intersticial del P. Dicha segregación del P es bien conocida para el caso del hierro bcc y los aceros ferríticos y constituye una de las causas principales de la fragilidad intergranular de dichos materiales al añadir P [79,80]. A pesar de que la aleación en su conjunto contenga pequeñas cantidades de P (del orden de centenas de ppm en peso), la concentración de P en los bordes de grano puede alcanzar hasta varias decenas porcentuales en peso bajo algunas condiciones. Esta segregación en el borde de grano reduce sustancialmente la cohesión intergranular y afecta a las uniones químicas de los elementos constituyentes [81].

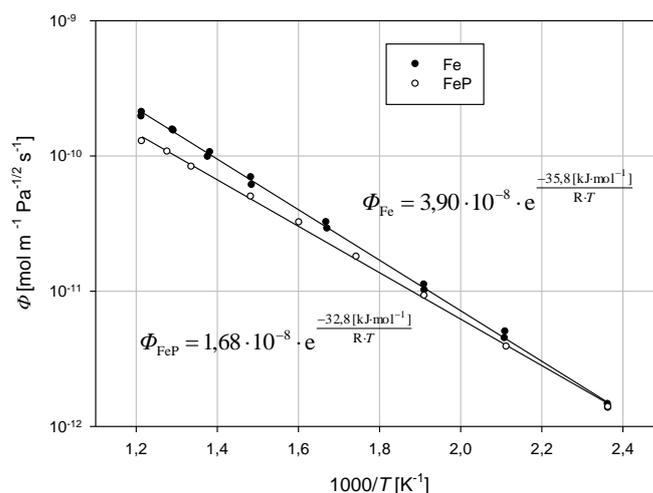


Figura 4.40. Permeabilidad obtenida para las aleaciones Fe y FeP.

En el caso de las aleaciones analizadas el contenido en P es muy bajo, del orden de la centena de ppm en peso (ver *Tabla 2.15*). Sin embargo, estas pequeñas cantidades afectan a la permeabilidad del hidrógeno en los términos indicados, muy posiblemente debido a la mencionada segregación en los bordes de grano donde el contenido de P es muy superior, afectando a las uniones entre los elementos y, en consecuencia, a la permeabilidad [82].

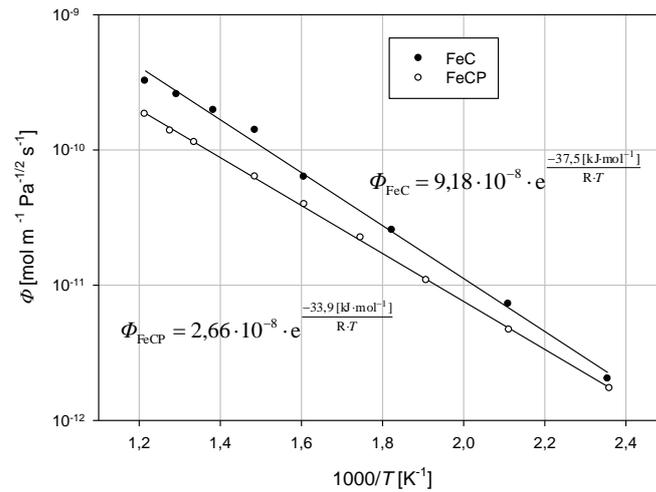


Figura 4.41. Permeabilidad obtenida para las aleaciones FeC y FeCP.

#### 4.2.4 Análisis y valoración de la influencia conjunta del contenido en C y Cr

Tal y como se ha descrito en los apartados anteriores, la presencia de pequeñas cantidades de C en aleaciones férricas conduce a un incremento de la permeabilidad mientras que la presencia de Cr tiene el efecto contrario [54,66-69,73]. Como ya se ha comentado anteriormente, al comparar directamente los valores de permeabilidad obtenidos para las muestras de Fe10Cr y Fe10CrC (ver *Figura 4.35*), la adición de 800 ppm de C en peso no altera la permeabilidad de la aleación. En consonancia con esta conclusión, la muestra Fe9CrC, que contiene cantidades similares de C (ver *Tabla 2.15*), debiera mostrar una permeabilidad similar a la de una muestra de idéntica composición pero exenta de C. La *Figura 4.42* muestra los valores de permeabilidad obtenidos para las aleaciones de Fe, Fe10CrC y Fe9CrC. En dicha figura se observa que la permeabilidad de la muestra Fe9CrC presenta un valor ligeramente superior a la de la muestra Fe10CrC e inferior a la de Fe, corroborando todas las tendencias previstas de acuerdo con lo analizado para la influencia de C y Cr en las cantidades ensayadas.

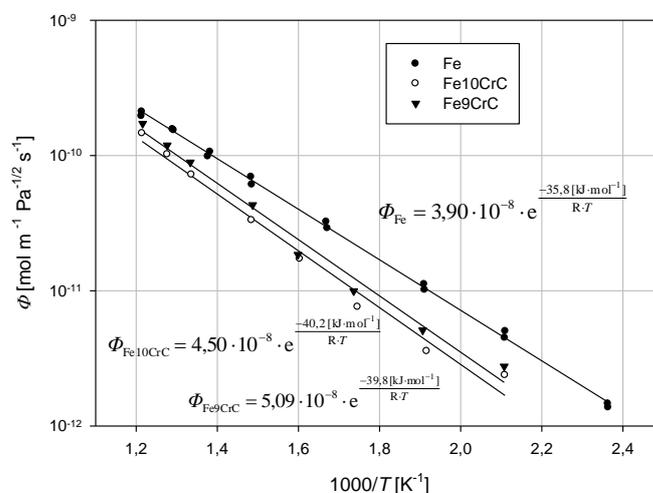
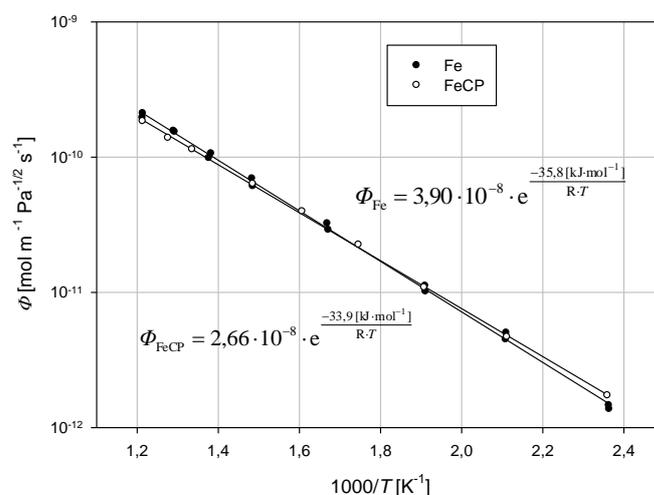


Figura 4.42. Permeabilidad obtenida para las aleaciones Fe y Fe10CrC y Fe9CrC.

#### 4.2.5 Análisis y valoración de la influencia conjunta del contenido en C y P

Tal y como se ha descrito en los apartados anteriores, la presencia de pequeñas cantidades de C en aleaciones férricas conduce a un incremento de la permeabilidad mientras que la presencia de pequeñas cantidades de P tiene el efecto contrario [54,67-69,82]. Como se muestra en la *Figura 4.43*, la adición de ambos elementos en las mencionadas cantidades (ver *Tabla 2.15*) conduce a valores de la permeabilidad que coinciden prácticamente con los obtenidos para la muestra de Fe.



*Figura 4.43.* Permeabilidad obtenida para las aleaciones Fe y FeCP.

En línea con lo indicado anteriormente, dependiendo de las cantidades añadidas, se sabe que la presencia de C puede conducir a la formación de carburos. También se sabe que este fenómeno afecta directamente a la mencionada segregación de bordes de grano [83]. De hecho en las aleaciones Fe-C-P la segregación de borde de grano se ve afectada por la competencia de sitios, de forma que un contenido creciente de C en aleaciones férricas conlleva un incremento de la concentración de C y un decremento de la concentración de P en los bordes de grano [84].

Los tamaños medios de los granos de las aleaciones analizadas (ver *Tabla 2.13*) podrían afectar también a la permeabilidad de las mismas. Teniendo en cuenta los resultados obtenidos, aparentemente la permeabilidad medida es inversamente proporcional al tamaño medio de grano, si bien esta afirmación debiera analizarse con más detenimiento. De hecho, los efectos de los bordes de grano del  $\alpha$ -Fe en la

segregación y en el agrupamiento de H y otros gases de interés en fusión no están definidos por completo aún y es un campo de investigación de alto interés actualmente [85-88].

### 4.3 Cuantificación global de efectos sobre la permeabilidad del hidrógeno:

$$\Phi = \Phi(\Phi_{\text{Fe}}, x_{\text{C}}, x_{\text{Cr}}, x_{\text{P}})$$

Teniendo en cuenta los resultados experimentales obtenidos para la medida de la permeabilidad de hidrógeno en las aleaciones ensayadas, se presentan a continuación unas expresiones matemáticas que permiten cuantificar la variación de la citada permeabilidad de hidrógeno en aleaciones férricas en función del contenido en C, Cr y P de la aleación, partiendo siempre de los valores de la permeabilidad obtenida para la aleación de referencia Fe expresada en función del factor pre-exponencial ( $\Phi_{0,\text{Fe}}$ ) y de la energía de activación de permeación ( $E_{\phi,\text{Fe}}$ ):

$$\Phi_{\text{Fe}} [\text{mol} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1/2} \cdot \text{s}^{-1}] = \Phi_{0,\text{Fe}} \cdot e^{\frac{-E_{\phi,\text{Fe}} [\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}]}{R \cdot T}} = 3,90 \cdot 10^{-8} \cdot e^{\frac{-35,8 [\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}]}{R \cdot T}}$$

Un estudio similar se llevó a cabo por Jung [67] a partir de una extensa recopilación bibliográfica de valores de permeabilidad publicados por distintos grupos de investigación pero sin realizar ningún ensayo experimental por parte del autor, de forma que se ofrecen expresiones matemáticas para corregir el factor pre-exponencial y las energías de activación de permeabilidad en función de las concentraciones de distintos elementos. Las expresiones propuestas a continuación mantienen la formulación matemática propuesta por Jung [67] y tienen el valor añadido de haber sido llevadas a cabo en la misma instalación y en las mismas condiciones de ensayo con muestras en las que el contenido metalúrgico se considera la única variable.

### 4.3.1 Efecto del contenido en C en la permeabilidad del hidrógeno

Las muestras ensayadas tienen distintos contenidos de C (ver *Tabla 2.15*). Las aleaciones FeC y FeCP contienen aproximadamente 50 ppm en peso y las aleaciones Fe10CrC y Fe9CrC alrededor de 800 ppm en peso. Para el resto de aleaciones se ha considerado un contenido nulo de C. De esta forma, tal y como se ha comentado anteriormente, se ha detectado un aumento de la permeabilidad del hidrógeno para las muestras con contenidos muy bajos de C (50 ppm en peso) y una posterior disminución a medida que aumenta el contenido de C. De esta forma, para el contenido máximo de C ensayado (840 ppm en peso) la influencia del C en la permeabilidad se consideraba nula. Estos resultados experimentales coinciden con lo publicado por Jung si bien dicho autor sólo ofrece una cuantificación de la disminución de la permeabilidad al haber considerado valores de permeabilidad para aleaciones con contenidos en C de hasta 2300 ppm en peso [67]. En dicho estudio, se considera que las energías de activación permanecen constantes con respecto a la aleación de Fe exenta de C y la disminución de la permeabilidad se ajusta a una variación en el valor de la pre-exponencial.

Teniendo en cuenta las medidas experimentales llevadas a cabo, se proponen las siguientes expresiones matemáticas para cuantificar el efecto del contenido de C en la permeabilidad del hidrógeno dentro del intervalo de temperaturas ensayado, entre 150 °C y 550 °C:

- para  $x_C < 50$  ppm en peso

$$\log \frac{\Phi_{0,FeC}}{\Phi_{0,Fe}} = 74,36 \cdot x_C$$

$$E_{\Phi,FeC} = E_{\Phi,Fe} + 0.0 \cdot x_C = E_{\Phi,Fe}$$

- para  $50 \text{ ppm} < x_C < 840$  ppm en peso

$$\log \frac{\Phi_{0,FeC}}{\Phi_{0,Fe}} = 0,3953 - 4,70 \cdot x_C$$

$$E_{\Phi,FeC} = E_{\Phi,Fe} + 0.0 \cdot x_C = E_{\Phi,Fe}$$

En dichas expresiones  $x_C$  es el contenido en peso de C expresado en %;  $\Phi_{0,FeC}$  es el factor pre-exponencial de la permeabilidad de la aleación genérica con contenido en C; y  $E_{\phi,FeC}$  es la energía de activación de permeación para la aleación genérica con contenido en C.

De acuerdo con estas expresiones, se mantiene constante la energía de activación de permeación para cualquier aleación férrea que contenga menos del 0,084 % en peso de C (840 ppm). Para un contenido en C del 0 % la permeabilidad coincide plenamente con la correspondiente al Fe; para un contenido del 0,005 % (50 ppm) el valor pre-exponencial de la permeabilidad coincide con el obtenido para la aleación FeC; y para un contenido del 0,084 % (840 ppm) la expresión vuelve a coincidir con la correspondiente al Fe.

### 4.3.2 Efecto del contenido en Cr en la permeabilidad del hidrógeno

Las muestras ensayadas tienen distintos contenidos de Cr (ver *Tabla 2.15*). Las aleaciones Fe5Cr, Fe10Cr y Fe14Cr tienen 5,40 %, 10,10 % y 14,25 % en peso, respectivamente. Las aleaciones Fe10CrC y Fe9CrC, por su parte, 10,10 % y 8,80 % en peso. Para el resto de aleaciones se ha considerado un contenido nulo de Cr. De esta forma, tal y como se ha comentado anteriormente, se ha detectado un decremento de la permeabilidad del hidrógeno a medida que aumenta el contenido de Cr. De acuerdo con los resultados experimentales obtenidos, hasta un contenido máximo de Cr del 10,10 % en peso, la influencia del Cr en la permeabilidad se traduce en una disminución de la permeabilidad que puede ajustarse a una reducción del factor pre-exponencial manteniendo la energía de activación de la permeabilidad constante. A partir de ese contenido y hasta el 14,25 % en peso ensayado, se observa experimentalmente la necesidad de un doble ajuste tipo Arrhenius en función del rango de temperaturas.

En líneas generales, estos resultados experimentales coinciden con lo publicado por Jung si bien dicho autor no distingue diferentes zonas con comportamientos dispares y se limita a ofrecer una cuantificación de la disminución de la permeabilidad variando progresivamente ambos términos de forma simultánea: disminución del factor pre-exponencial (limitado a 10 % en peso de contenido en Cr) y aumento de la energía de activación de la permeación (limitado a 13 % en peso de contenido en Cr) a medida que aumenta el contenido en Cr [67].

Teniendo en cuenta las medidas experimentales llevadas a cabo se proponen las siguientes expresiones matemáticas para cuantificar el efecto del contenido de Cr en la permeabilidad del hidrógeno dentro del intervalo de temperaturas ensayado:

- para  $x_{Cr} < 10,10$  % en peso (entre 150 °C y 550 °C)

$$\log \frac{\Phi_{0,FeCr}}{\Phi_{0,Fe}} = -0,02 \cdot x_{Cr}$$

$$E_{\Phi,FeCr} = E_{\Phi,Fe} + 0.0 \cdot x_{Cr} = E_{\Phi,Fe}$$

- para  $10,10 \% < x_{Cr} < 14,25 \%$  en peso  
entre  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  y  $437\text{ }^{\circ}\text{C}$

$$\log \frac{\Phi_{0,FeCr}}{\Phi_{0,Fe}} = 0,05 \cdot x_{Cr}$$

$$E_{\Phi,FeCr} = E_{\Phi,Fe} + 0,0 \cdot x_{Cr} = E_{\Phi,Fe}$$

entre  $437\text{ }^{\circ}\text{C}$  y  $550\text{ }^{\circ}\text{C}$

$$\log \frac{\Phi_{0,FeCr}}{\Phi_{0,Fe}} = 0,30 \cdot x_{Cr}$$

$$E_{\Phi,FeCr} = E_{\Phi,Fe} + 19,15 \cdot \sqrt{x_{Cr}}$$

En dichas expresiones  $x_{Cr}$  es el contenido en peso del Cr expresado en %;  $\Phi_{0,FeCr}$  es el factor pre-exponencial de la permeabilidad de la aleación genérica con contenido en Cr; y  $E_{\Phi,FeCr}$  es la energía de activación de permeación para la aleación genérica con contenido en Cr.

De acuerdo con estas expresiones, se mantiene constante la energía de activación de permeación para cualquier aleación férrea que contenga menos del 10,10 % en peso de Cr y la disminución de la permeabilidad viene dada por la disminución del factor pre-exponencial de acuerdo con la expresión propuesta. Para un contenido en Cr comprendido entre el 10,10 % y el 14,25 % en peso se deben distinguir dos regiones en función de la temperatura. Para temperaturas bajas se mantiene la tendencia anterior con una nueva expresión para el factor pre-exponencial y para temperaturas altas se debe modificar también la energía de activación de permeación. La expresión propuesta para esta modificación se ajusta razonadamente bien a la tendencia propuesta por Jung donde existe una proporcionalidad con respecto a la raíz cuadrada de la concentración de Cr [67].

### 4.3.3 Efecto del contenido en P en la permeabilidad del hidrógeno

Las muestras ensayadas tienen distintos contenidos de P (ver *Tabla 2.15*). Las aleaciones FeP y FeCP contienen 89 ppm y 88 ppm en peso, respectivamente. Para el resto de aleaciones se ha considerado un contenido nulo de P. De esta forma, tal y como se ha comentado anteriormente, se ha detectado un decremento de la permeabilidad del hidrógeno para las muestras con contenidos bajos de P (menos de 89 ppm en peso). Estos resultados experimentales no pueden ser comparados con los propuestos por Jung ya que dicho autor no tuvo en cuenta el P como elemento en su análisis en la influencia de la permeabilidad [67].

Teniendo en cuenta las medidas experimentales llevadas a cabo se proponen las siguientes expresiones matemáticas para cuantificar el efecto del contenido de P en la permeabilidad del hidrógeno dentro del intervalo de temperaturas ensayado, entre 150 °C y 550 °C:

- para  $x_C < 89$  ppm en peso

$$\log \frac{\Phi_{0,FeP}}{\Phi_{0,Fe}} = -41,10 \cdot x_P$$

$$E_{\Phi,FeP} = E_{\Phi,Fe} - 337,1 \cdot x_P$$

En dichas expresiones  $x_P$  es el contenido en peso del P expresado en %;  $\Phi_{0,FeP}$  es el factor pre-exponencial de la permeabilidad de la aleación genérica con contenido en P; y  $E_{\Phi,FeP}$  es la energía de activación de permeación para la aleación genérica con contenido en P.

De acuerdo con estas expresiones, para un contenido en P del 0 % la permeabilidad coincide plenamente con la correspondiente al Fe; para un contenido del 0,0089 % (89 ppm) el valor de la permeabilidad coincide con el obtenido para la aleación FeP.



## CAPÍTULO 5. RESUMEN Y CONCLUSIONES

Esta tesis ha tenido como objetivo el estudio de la influencia de los componentes metalúrgicos C, Cr y P en la permeabilidad del hidrógeno para el caso de aleaciones férreas. Para ello se han ensayado 9 aleaciones diferentes suministradas por EFDA con composiciones metalúrgicas controladas mediante la técnica de permeación. Esta técnica experimental de evolución de gas es muy precisa en la medición de parámetros de transporte difusivos. En todos los casos se ha empleado la instalación de permeación del Laboratorio de Materiales de Fusión del Departamento de Ingeniería Nuclear y Mecánica de Fluidos. El hecho de haber podido ensayar dichas muestras en la misma instalación y bajo las mismas condiciones experimentales aporta al estudio un valor añadido respecto a trabajos similares en los que se han recopilado resultados de permeabilidad en aceros publicados por distintos grupos de investigación. Así, en los resultados mostrados en esta tesis la composición metalúrgica es la única variable a considerar en lo que al estudio de la permeabilidad se refiere.

El marco de investigación de esta tesis se encuentra centrado en el campo de la energía nuclear de fusión. En efecto, la interacción de los isótopos del hidrógeno con los materiales constructivos de los componentes de un reactor de fusión es de vital importancia para la evaluación de diferentes aspectos tecnológicos de la planta. Así, la estabilidad del plasma, la economía y viabilidad de regeneración del tritio como combustible y la propia seguridad radiológica de la instalación dependen de los flujos de permeación de los isótopos del hidrógeno a través de los materiales.

En este contexto, la posibilidad de que la energía nuclear de fusión suponga una alternativa real dentro del sistema energético a medio plazo pasa en gran medida por el éxito del proyecto ITER, donde se pretende demostrar la viabilidad tecnológica de la fusión nuclear por confinamiento magnético. En dicho proyecto se prevé el ensayo de 6 modelos distintos de envolturas regeneradoras. Estos elementos resultan ser críticos para el funcionamiento del reactor, ya que deben extraer la energía generada por las reacciones de fusión y, en paralelo, proporcionar todo el tritio necesario para operar la planta durante su vida útil mediante reacciones de los neutrones generados en la reacción de fusión con litio. El material estructural de los 6 modelos de envolturas regeneradoras previstos para ser ensayados en ITER es en todos los casos un acero

ferrítico-martensítico de baja activación neutrónica. Resulta fundamental conocer los flujos de permeación de los isótopos de hidrógeno en dichos aceros. La cantidad de C, Cr y P que puedan contener dichos aceros condiciona la permeabilidad de los isótopos del hidrógeno. Los resultados obtenidos en esta tesis cuantifican la influencia de los mencionados elementos en la permeabilidad del hidrógeno para regímenes difusivos.

Las 9 aleaciones férricas ensayadas con las que se han obtenido los resultados experimentales de permeación fueron adquiridas por EFDA con una alta restricción en lo referente a la composición química y unos requisitos estrictos en cuanto a microestructura. Para cumplir con estas especificaciones se cuidó al detalle el proceso de fabricación y purificación de las muestras junto con los tratamientos térmicos correspondientes. El resultado final de este proceso dio lugar a las mencionadas 9 aleaciones férricas con contenido metalúrgico controlado.

Tal y como se ha comentado anteriormente, estas aleaciones fueron las que se ensayaron posteriormente mediante la técnica experimental de permeación. El estudio de los resultados experimentales obtenidos permite la obtención de los parámetros de transporte de hidrógeno mediante el ajuste a los modelos teóricos correspondientes. El caso que se analiza en esta tesis se corresponde con el transporte de hidrógeno en redes cristalinas de materiales metálicos. Durante el desarrollo de esta tesis se han descrito los procesos básicos de transporte que tienen lugar en la interacción del hidrógeno en las inmediaciones de un metal y en el seno del mismo, identificando los diferentes niveles de energía potencial que alcanza el átomo/molécula de hidrógeno. En este estudio se ha analizado también la cinética del transporte de los isótopos de hidrógeno en el material. Dicha cinética del transporte puede estar limitada bien por la difusión intersticial a través del seno del material o bien por las reacciones físico-químicas de disociación por adsorción y recombinación por desorción que tienen lugar en la superficie del propio material, dando lugar a regímenes difusivos o regímenes superficiales, respectivamente. Tras un análisis de las ecuaciones que rigen ambos regímenes, se ha desarrollado el modelo teórico correspondiente al régimen difusivo, que es el que se ha detectado durante los ensayos experimentales de permeación llevados a cabo con las 9 muestras ensayadas. El ajuste de los datos registrados experimentalmente durante los ensayos a las ecuaciones desarrolladas en dicho modelo permite la obtención de los parámetros de transporte correspondientes, incluida la permeabilidad objeto de estudio en esta tesis.

La *Tabla 5.1* muestra un resumen completo de los 349 ensayos considerados en el desarrollo de esta tesis. En dicha tabla se identifican las aleaciones ensayadas y las características principales de las muestras a través de las que ha permeado el hidrógeno en cada uno de los ensayos. También se incorpora información de los rangos de presiones y temperaturas ensayados. Cabe destacar que el rango de temperaturas ensayado se corresponde con el rango de temperaturas en el que se prevé que operarán los materiales estructurales en los futuros reactores de fusión. Adicionalmente, se incorpora información de los intervalos temporales durante los cuales se han llevado a cabo los ensayos con cada una de las muestras.

Aleación	diámetro mm	espesor mm	masa g	rango de presiones bar	rango de temperaturas °C	cronología	ensayos considerados
(a) Fe(A)	10,9	0,57	0,4249	0,01 ÷ 1,5	550 ÷ 150	19/10/2009 16/02/2010	40
Fe(B)	10,9	0,79	0,4946	0,5 ÷ 1,5	550 ÷ 150	16/09/2013 21/10/2013	33
(b) FeC	10,9	0,18	0,1226	0,005 ÷ 1,5	550 ÷ 150	31/03/2010 04/05/2010	39
(c) FeP	10,9	1,06	0,7645	0,1 ÷ 1,5	550 ÷ 150	30/05/2011 12/07/2011	38
(d) FeCP	10,9	0,97	0,6928	0,1 ÷ 1,5	550 ÷ 150	10/01/2011 08/02/2011	34
(e) Fe5Cr	10,9	0,88	0,5211	0,1 ÷ 1,5	550 ÷ 150	05/08/2010 16/09/2010	40
(f) Fe10Cr	10,9	1,30	0,8987	0,01 ÷ 1,8	550 ÷ 150	10/05/2010 30/06/2010	32
(g) Fe14Cr	10,9	1,30	0,7914	0,01 ÷ 1,5	550 ÷ 200	06/07/2010 30/07/2010	27
(h) Fe10CrC	14,6	1,01	1,3270	0,01 ÷ 1,5	550 ÷ 200	27/10/2010 09/12/2010	35
(i) Fe9CrC	14,6	1,02	1,3230	0,1 ÷ 1,5	550 ÷ 200	28/03/2011 13/05/2011	31

349

*Tabla 5.1. Resumen completo de los 349 ensayos considerados con cada una de las muestras.*

En todos los casos, para cada una de las muestras y cada una de las temperaturas ensayadas, el estudio de la relación entre el flujo permeado y la presión de carga correspondiente confirma que el proceso de permeación de hidrógeno a través de la muestra ha tenido lugar mediante un régimen predominantemente difusivo.

Así, la aplicación directa del modelo difusivo desarrollado con anterioridad permite obtener un valor de la permeabilidad del hidrógeno para cada ensayo considerado. Dicho valor es válido para la aleación en cuestión en las condiciones de temperatura y presión de carga ensayadas. Teniendo en cuenta que las presiones de carga más elevadas caracterizan de manera más fiel el comportamiento del material en régimen difusivo, se pueden agrupar los valores de las permeabilidades obtenidas para cada temperatura a la presión de carga máxima. La relación entre las permeabilidades así obtenidas y el inverso de la temperatura da lugar a rectas en una representación semilogarítmica y matemáticamente se ajustan a expresiones conocidas como ecuaciones con dependencia tipo Arrhenius. Este ajuste a expresiones tipo Arrhenius se ha llevado a cabo para cada muestra en el intervalo de temperaturas correspondiente. De esta forma, mediante la comparación de las ecuaciones obtenidas para cada aleación se ha podido analizar el efecto de la composición metalúrgica en la permeabilidad.

Para analizar la influencia del C en la permeabilidad del hidrógeno, se han comparado inicialmente de forma directa los resultados obtenidos para la aleación Fe con los obtenidos para la aleación FeC, observando un ligero aumento de la permeabilidad. Un incremento similar se ha observado al comparar las permeabilidades de la muestra FeP con las de la muestra FeCP. En ambos casos las aleaciones FeC y FeCP muestran un contenido muy bajo de C (aproximadamente 50 ppm en peso). Sin embargo, al analizar la influencia del C en la permeabilidad del hidrógeno con los resultados de las muestras Fe10Cr y Fe10CrC se ha observado una disminución de la permeabilidad. En este caso el contenido en C de la muestra Fe10Cr es de aproximadamente 800 ppm en peso. Estos resultados parecen indicar un comportamiento distinto en el seno de la red cristalina al añadir C, de forma que pequeñas cantidades de C se disuelven en la red mientras que cantidades superiores conllevan la formación de carburos. Este comportamiento sería el responsable de los cambios de tendencia en la permeabilidad. Así, tras un pequeño incremento de la permeabilidad debido a la presencia de varias decenas de ppm de C en peso, la adición de cantidades superiores de C conllevará un decremento de la permeabilidad. De acuerdo con estos resultados y en base a las medidas experimentales llevadas a cabo, se han propuesto diferentes expresiones matemáticas para cuantificar el efecto del contenido de C en la permeabilidad del hidrógeno.

En lo que se refiere a la influencia del Cr se ha detectado un decremento progresivo de la permeabilidad del hidrógeno a medida que aumenta el contenido de Cr en todos los casos. Las permeabilidades de todas las aleaciones que contienen Cr se han ajustado adecuadamente a expresiones tipo Arrhenius salvo la aleación con el mayor contenido en Cr, Fe14Cr. En este caso se han necesitado dos ajustes tipo Arrhenius, uno para temperaturas altas (por encima de 437 °C) y otro para temperaturas bajas. La discontinuidad de miscibilidad documentada para el sistema Cr-Fe podría ser responsable de la necesidad de este doble ajuste, en tanto en cuanto la solución (Cr, $\alpha$ Fe) se descompone en dos fases ferríticas, ( $\alpha$ Fe) y (Cr), dentro de la mencionada discontinuidad. La temperatura y el contenido en Cr identificados para esta variación del comportamiento en la permeabilidad se encuentran dentro de los límites de la mencionada discontinuidad de miscibilidad. En cualquier caso el incremento del contenido de Cr en la aleación conduce a valores menores de la permeabilidad, hecho que podría atribuirse a la interacción de los átomos de hidrógeno con los átomos de Cr que muestran distintas tendencias de ordenación a medida que aumenta la concentración de Cr. A bajas concentraciones los átomos de Cr tienden a distribuirse de forma aleatoria en la matriz ferrítica (ordenamiento de corto alcance) y a mayores concentraciones, por el contrario, tienden a aglomerarse en forma de cúmulos o “clústers” (agrupación de corto alcance). Nuevamente, teniendo en cuenta las medidas experimentales llevadas a cabo para la permeabilidad, se han propuesto diferentes expresiones matemáticas para cuantificar el efecto del contenido de Cr en la permeabilidad del hidrógeno.

Finalmente, se ha analizado también la influencia del contenido en P en la permeabilidad del hidrógeno mediante las muestras FeP y FeCP. En este caso se ha detectado un decremento de dicha permeabilidad para los bajos contenidos de P ensayados (aproximadamente 88 ppm). Este efecto podría atribuirse a la segregación de borde de grano intersticial del P. Debido a este efecto, a pesar de que la aleación en su conjunto contenga pequeñas cantidades de P (del orden de centenas de ppm en peso), la concentración en P en los bordes de grano puede alcanzar hasta varias decenas porcentuales en peso. Esta segregación reduce sustancialmente la cohesión intergranular y afecta a las uniones químicas de los elementos constituyentes de la aleación, siendo una causa conocida de fragilidad intergranular en aceros ferríticos. Así, a pesar de que las aleaciones ensayadas tengan del orden de la centena en ppm en peso, la segregación

en los bordes de grano podría ser la causa de la disminución en la permeabilidad del hidrógeno, ya que el alto contenido en P que se puede acumular en los bordes de grano afectaría a las uniones entre elementos y, en consecuencia, a la permeabilidad. Al igual que para los otros dos elementos metalúrgicos estudiados, a partir de las medidas experimentales de permeabilidad obtenidas, se han propuesto diferentes expresiones matemáticas para cuantificar el efecto del contenido de P en la permeabilidad del hidrógeno.

## REFERENCIAS

- [1] R. Menéndez, R. Moliner (Coord.), *Energía sin CO<sub>2</sub>, Realidad o Utopía*, CSIC, Madrid, 2011, ISBN: 978-84-00-09332-7.
- [2] G. Gil, *Energías del Siglo XXI, de las Energías Fósiles a las Alternativas*, Mundi-Prensa, Madrid, 2008, ISBN: 978-84-8476-347-5.
- [3] I. Galarraga, M. González-Eguino, A. Markandya (Ed.), *Handbook of Sustainable Energy*, Edward Edgar Publishing Ltd, Chentelham, 2011, ISBN: 978-1-84980-115-7.
- [4] BP Statistical Review of World Energy, London, June 2016.
- [5] *World Population Prospects 2015 – Data Booklet*, United Nations, Department of Economic and Social Affairs, Population Division, 2015, ISBN: 978-92-1-151530-5.
- [6] J. González, *Energías Renovables*, Reverté, Barcelona, 2009, ISBN: 978-84-2917912-5.
- [7] *Energía 2017*, Foro Nuclear, Foro de la Industria Nuclear Española, Madrid, 2017.
- [8] Varun, I.K. Bhat, R. Prakash, *Renew. Sust. Energ. Rev.* 13 (2009) 1067-1073.
- [9] N. Stern, *Stern Review: The Economics of Climate Change*, Cambridge University Press, Cambridge, 2006, ISBN: 0-521-70080-9.
- [10] World Commission on Environment and Development (WECD), *Our Common Future*, Oxford University Press, Oxford, 1987, ISBN: 019282080X.
- [11] Consejo Mundial de la Energía, World Energy Council, 2014, [www.worldenergy.org](http://www.worldenergy.org).
- [12] M. Camacho, *El Trilema Energético*, Club Español de la Energía, Madrid, 2012, ISSN: 1698-3009.
- [13] O. Wyman, *World Energy Trilemma Index 2016*, World Energy Council, London, 2016, ISBN: 978-0-946121-59-5.
- [14] R. Toschi, *Fusion Eng. Des.* 36 (1997) 1-8.
- [15] C. Borrás, *Desarrollo de Técnicas Avanzadas de Diagnóstico para Reactores de Fusión: Verificación en Alcator C-Mod*, Tesis doctoral, Universidad del País Vasco (UPV/EHU), 1996.
- [16] A. Medialdea, J. Sánchez, *Revista SNE* 271 (Feb 2007) 8-11.
- [17] J.M. Perlado, *Revista SNE* 271 (Feb 2007) 18-24.

- [18] G.A. Esteban, Cinética de los Isótopos del Hidrógeno en Materiales de Interés para la Tecnología de Reactores de Fusión, Tesis doctoral, Universidad del País Vasco (UPV/EHU), 2002.
- [19] K. Tokimatsu, J. Fujino, S. Konishi, Y. Ogawa, K. Yamaji, *Energy Policy* 31 (2003) 775-797.
- [20] T. Hamacher, M. Huber, J. Dorfner, K. Schaber, A.M. Bradshaw, *Fusion Eng. Des.* 88 (2013) 657-660.
- [21] A.M. Bradshaw, T. Hamacher, U. Fischer, *Fusion Eng. Des.* 86 (2011) 2770-2773.
- [22] T. de los Arcos, I. Tamarro, *Plasma: Cuarto Estado de la Materia*, CSIC, Madrid, 2011, ISBN: 978-84-00-09303-7.
- [23] *Manual de Tecnología Nuclear para Periodistas*, Foro Nuclear, Foro de la Industria Nuclear Española, Madrid, 2004.
- [24] *222 Cuestiones sobre la Energía*, Foro Nuclear, Foro de la Industria Nuclear Española, Madrid, 2001.
- [25] E. H. Wichmann, *Física Cuántica*, Berkeley Physics Course, Volumen 4, Editorial Reverté, Barcelona, 1996, ISBN: 84-291-4024-7.
- [26] J. Fradera, *Development and Numerical Implementation of Tritium and Helium Transport Models in Liquid Metal Breeders for Nuclear Fusion Technology Applications*, Tesis Doctoral, Universitat Politècnica de Catalunya (UPC), 2011.
- [27] 2007 ITER Organization, [www.iter.org](http://www.iter.org).
- [28] EUROfusion, European Consortium for the Development of Fusion Energy, 2017, [www.euro-fusion.org/jet/](http://www.euro-fusion.org/jet/).
- [29] Tore Supra, EURATOM-CEA, 2017, [www.fusion-magnetique.cea.fr/cea/ts/ts.htm/](http://www.fusion-magnetique.cea.fr/cea/ts/ts.htm/).
- [30] JT-60SA, Advanced Superconducting Tokamak, 2017, [www.jt60sa.org/b/index.htm](http://www.jt60sa.org/b/index.htm).
- [31] Plasma Science and Fusion Center, Massachusetts Institute of Technology, 2017, [www.psf.mit.edu/](http://www.psf.mit.edu/).
- [32] Fusion For Energy, 2017, <http://f4e.europa.eu/>.
- [33] I. Fernández, *Analysis of Availability, Functional Integration and Remote Maintenance for the Design of Critical Components and Systems in Nuclear Fusion Technology*, Tesis Doctoral, Universidad de Oviedo, 2015.
- [34] George H. Neilson, *Magnetic Fusion Energy, From Experiments to Power Plants*, Woodhead Publishing Series in Energy: Number 99, 2016, ISBN: 978-0-08-100326-8.

- [35] M. Abdou, N.B. Morley, S. Smolentsev, A. Ying, S. Malang, A. Rowcliffe, M. Ulrickson, *Fusion Eng. Des.* 100 (2015) 2-43.
- [36] L.M. Giancarli, M. Abdou, D.J. Campbell, V.A. Chuyanov, M.Y. Ahn, M. Enoeda, C. Pan, Y. Poitevin, E. Rajendra Kumar, I. Rikapito, Y. Strebkov, S. Suzuki, P.C. Wong, M. Zmitko, *Fusion Eng. Des.* 87 (2012) 395-402.
- [37] F. L. Tabarés, *Lithium, Technology, Performance and Safety*, Nova Science Publishers, Inc., 2013, ISBN: 978-1-62417-634-0.
- [38] R. Vila, P. Fernández, A. Morono, *Revista SNE* 271 (Feb 2007) 12-17.
- [39] J. Le Coze, *Procurement of Pure Fe Metal and Fe-Based Alloys with Controlled Chemical Alloying Element Contents and Microstructure*, Final Report on Model Alloy Preparation, Armines Ecole Nationale Supérieure des Mines, Saint Etienne, France, 2007.
- [40] P.B. Hirsch, *Electron Microscopy of Thin Crystals*, R.E. Krieger Publishing Company, 1977, ISBN: 9780882753768.
- [41] H. Okamoto, *Phase Diagrams of Binary Iron Alloys*, Monograph Series on Alloy, Phase Diagrams 9, ASM International, Ohio, 1993, ISBN: 0-87170-469-2.
- [42] M. Perez, A. Deschamps, *Mat. Sci. Eng. A360* (2003) 213-219.
- [43] S. Alberici, S. Tominetti, *Hydrogen Transport Parameters in Metal Lattices: a Comparison between Desorption and Permeation Measurement Techniques*, ATI-Associazione Termotecnica Italiana-50<sup>th</sup> Congress, St. Vincent, 1995, 619-630.
- [44] G.A. Esteban, A. Perujo, L.A. Sedano, F. Legarda, B. Mancinelli, K. Douglas, *J. Nucl. Mater.* 300 (2002), 1-6.
- [45] A. Züttel, *Mater. Today*, Vol. 6, Issue 9, September 2003, 24-33.
- [46] W. Möller, J. Roth, *Implantation, Retention and Release of Hydrogen Isotopes in Solids*, 439-494 (D.E. Post, R. Behrisch, *Physics of Plasma-Wall Interaction in Controlled Fusion*, NATO ASI series, Series B, Physics; v. 131, New York, 1986, ISBN: 978-1-4757-0069-5).
- [47] I. Peñalva, G. Alberro, F. Legarda, G.A. Esteban, B. Riccardi, *Interaction of Copper Alloys with Hydrogen*, 31-48 (L. Collini, *Copper Alloys, Early Applications and Current Performance-Enhancing Processes*, InTech, Rijeka, 2012, ISBN: 978-953-51-0160-4).

- [48] M. Dornheim, Thermodynamics of Metal Hydrides: Tailoring Reaction Enthalpies of Hydrogen Storage Materials, 891-918 (J.C. Moreno-Piraján, Thermodynamics-Interaction Studies - Solids, Liquids and Gases, InTech, Rijeka, 2011, ISBN: 978-953-307-563-1).
- [49] Y. Fukai, The Metal-Hydrogen System-Basic Bulk Properties, Springer Series in Materials Science 21, Springer-Verlag, Berlin, 2005, ISBN: 978-3-540-00494-3.
- [50] R.A. Oriani, Acta Metall. 18 (1970) 147-157.
- [51] A. Seeger, Phys. Lett. A 58 (1976) 137-138.
- [52] E.J. Song, D.-W. Suh, H.K.D.H. Bhadeshia, Comput. Mater. Sci. 79 (2013) 36-44.
- [53] A. Perujo, K. Douglas, E. Serra, Fusion Eng. Des. 31 (1995) 101-108.
- [54] A.D. Le Claire, Report AERE-R-10598, 1982.
- [55] F. Waelbroeck, Influence of Bulk and Surface Phenomena on the Hydrogen Permeation Through Metals, Kernforschungsanlage Jülich, Institute für Plasmaphysik, 1984, ISBN: 9783597602314.
- [56] M.A. Pick, K. Sonnenberg, J. Nucl. Mater. 131 (1985) 208-220.
- [57] M.I. Baskes, J. Nucl. Mater. 92 (1980) 318-324.
- [58] P.M. Richards, J. Nucl. Mater. 152 (1988) 246-258.
- [59] E. Serra, A. Perujo, J. Nucl. Mater. 240 (1997) 215-220.
- [60] I. Peñalva, C. Moreno, G. Alberro, Report F4E-FPA-372: SG02-15D01, 2015.
- [61] I. Peñalva, C. Moreno, G. Alberro, Report F4E-FPA-372: SG02-15D02, 2016.
- [62] J. Crank, The Mathematics of Diffusion, 2<sup>nd</sup> Edition, Clarendon Press, Oxford, 1975, ISBN: 0-19-8533446.
- [63] H.S. Carslaw, J.C. Jaeger, Conduction of Heat in Solids, 2<sup>nd</sup> Edition, Clarendon Press, Oxford, 1959, ISBN 0-19-853368-3.
- [64] M.R. Spiegel, S. Lipschutz, J. Liu, Fórmulas y Tablas de Matemática Aplicada, 4<sup>a</sup> Edición, Serie Schaum, Mc Graw Hill Education, Madrid, ISBN: 978-607-15-1145-4.
- [65] Mathcad, version 14.0.0.163, Copyright © 2007, Parametric Technology Corporation.
- [66] I. Peñalva, G. Alberro, F. Legarda, R. Vila, C.J. Ortiz, Fusion Eng. Des. 89 (2014) 1628-1632.
- [67] P. Jung, J. Nucl. Mater. 238 (1996) 189-197.

- [68] I. Peñalva, G. Alberro, J. Aranburu, F. Legarda, C.J. Ortiz, R. Vila, Hydrogen transport parameters in Fe alloys with low contents of C, 27<sup>th</sup> SOFT, Liège, Belgium, 24-28 September, 2013.
- [69] I. Peñalva, G. Alberro, F. Legarda, C.J. Ortiz, R. Vila, Nucl. Mat. Energy 9 (2016) 306-310.
- [70] N.I. Medvedeva, D.C. Van Aken, J.E. Medved, Comp. Mater. Sci. 96 (2015) 159-164.
- [71] J.O. Andersson, B. Sundman, CALPHAD 11 (1987) 83-92.
- [72] B.J. Lee, CALPHAD 17 (1993) 251-268.
- [73] I. Peñalva, G. Alberro, J. Aranburu, F. Legarda, J. Sancho, R. Vila, C.J. Ortiz, J. Nucl. Mater 442 (2013) S719–S722.
- [74] I. Mirebeau, M. Hennion, G. Parette, Phys. Rev. Lett. 53 (1984) 687-690.
- [75] R.M. Fischer, E.J. Dulis, K.G. Carrol, Trans. AIME 197 (1953) 690.
- [76] H. Kuwano, Y. Hamaguchi, J. Nucl. Mater. 155-157 (1988) 1071-1074.
- [77] L. Malerba, G. Bonny, A. Caro, N. Juslin, R. Pasianot, N. Sandberg, On the Thermodynamic Validation of Two-Band Model Potentials for FeCr, External Report of the Belgian Nuclear Research Centre, SCKCEN-ER-16, 2006.
- [78] P. Olsson, I.A. Abrikosov, L. Vitos, J. Wallenius, J. Nucl. Mater. 321 (2003) 84-90.
- [79] E.D. Hondros, M.P. Seah, S. Hofmann, Lejcek P L, 1201 (R.W. Cahn, H. Haasen (Eds.), Physical Metallurgy, 4<sup>th</sup> Ed., North-Holland, Amsterdam, 1996, ISBN: 9780444898753).
- [80] H.J. Grabke, 143 (C.I. Briant (Ed.), Impurities in Engineering Materials, MarcelDekker, New York, 1999, ISBN: 0-8247-9965-8).
- [81] P. Lejcek, J. Pokluda, P. Sandera, H. Hornikova, M. Jenko, Surf. Sci. 606 (2012) 258-262.
- [82] I. Peñalva, G. Alberro, F. Legarda, C.J. Ortiz, R. Vila, Fusion Eng. Des 98-99 (2015) 2058-2062.
- [83] R.D.K. Misra, Acta Mater. 44 (11) (1996) 4367-4373.
- [84] H. Erhart, H.J. Grabke, Met. Sci. 15 (1981) 401-408.
- [85] S. Gesari, B. Irigoyen, A. Juan, Appl. Surf. Sci. 253 (2006) 1939-1945.
- [86] B. He, W. Xiao, W. Hao, Z. Tian, J. Nucl. Mater. 441 (2013) 301-305.
- [87] B. Osman Hoch, A. Metsue, J. Bouhattate, X. Feugas, Comput. Mater. Sci. 97 (2015) 276-284.
- [88] L. Zhang, C.C. Fu, E. Hayward, G.H. Lu, J. Nucl. Mater. 459 (2015) 247-258.

