

FUSIÓN

CARACTERIZACIÓN DE LOS PARÁMETROS DE TRANSPORTE DE HIDRÓGENO Y DEUTERIO EN EL ACERO FERRÍTICO-MARTENSÍTICO DE BAJA ACTIVACIÓN NEUTRÓNICA EUROFER

IGOR PEÑALVA
UNIVERSIDAD DEL PAÍS VASCO (UPV/EHU)

JON AZKURRETA
UNIVERSIDAD DEL PAÍS VASCO (UPV/EHU)

MAIDER PÉREZ
UNIVERSIDAD DEL PAÍS VASCO (UPV/EHU)

NATALIA ALEGRÍA
UNIVERSIDAD DEL PAÍS VASCO (UPV/EHU)

FERNANDO LEGARDA
UNIVERSIDAD DEL PAÍS VASCO (UPV/EHU)

MARTA MALO
CIEMAT

DAVID RAPISARDA
CIEMAT

En el ámbito de la fusión nuclear, es de suma importancia la adecuada caracterización de los parámetros del transporte de los isótopos del hidrógeno en los distintos materiales utilizados en la construcción del reactor. El acero ferrítico/martensítico de baja activación neutrónica denominado EUROFER es un firme candidato a formar parte de los futuros reactores de fusión como material estructural, por lo cual resulta fundamental conocer la interacción del mismo con los isótopos del hidrógeno.

En el presente trabajo se lleva a cabo la determinación experimental de los parámetros de transporte de hidrógeno y deuterio, tanto en régimen superficial como en régimen difusivo, en un acero EUROFER. Para ello se utiliza la técnica de permeación, que permite la detección del gas que atraviesa una fina membrana del material de interés, separando una cámara de vacío de una con una presión de gas deseada.

Los ensayos se han realizado dentro de un rango de temperaturas comprendido entre 423 K y 823 K, con presiones de carga que oscilan entre 30 Pa y $1,5 \times 10^5$ Pa. La parametrización de las curvas correspondientes permite la obtención de los parámetros de transporte de hidrógeno y deuterio para el EUROFER. En el caso de regímenes difusivos, que se ven favorecidos por altas presiones de carga, se obtienen los siguientes parámetros de transporte del gas correspondiente: permeabilidad, Φ , difusividad, D , y constante de Sieverts, K_s . En el caso de regímenes superficiales, que se ven favorecidos por presiones de carga bajas, se obtienen los siguientes parámetros de transporte del gas correspondiente: la constante de adsorción, σk , y la constante de recombinación, σk_2 , así como la constante de Sieverts, K_s . En el trabajo se presentan los resultados preliminares obtenidos para los distintos parámetros de transporte, tanto con hidrógeno como con deuterio, a través de ecuaciones tipo Arrhenius que permiten el análisis de la dependencia de los mismos con la temperatura, así como el estudio del efecto isotópico.

INTRODUCCIÓN

Existen varios materiales candidatos para constituir los componentes estructurales de la vasija de un reactor de fusión, así como para sus componentes específicos, tales como las estructuras del manto reproductor de tritio y del divertor. Entre ellos destacan los aceros ferrítico-martensíticos de baja activación neutrónica (aceros RAFM) [1]. Sus adecuadas propiedades termo-mecánicas, junto con el hecho de que pueden soportar altos flujos neutrónicos y temperaturas, los hace ideales. Además, tienen el potencial para una activación neutrónica reducida [2].

Sin embargo, la operación de un reactor de fusión puede verse afectada por la cantidad de tritio que es retenida en los diferentes componentes del reactor junto con su capacidad para migrar a través de las paredes de cualquier

material a áreas de trabajo humano. Por tanto, el correcto diseño de un reactor de fusión precisa del conocimiento de los parámetros de transporte de los isótopos del hidrógeno (protio, deuterio y tritio) a través de los materiales que van a ser usados para la contención del plasma [3,4].

En este trabajo se ha llevado a cabo la determinación experimental de los parámetros de transporte de hidrógeno y deuterio, tanto en régimen superficial como en régimen difusivo, en un acero RAFM denominado EUROFER mediante la técnica de permeación.

MATERIAL

El material analizado ha sido un acero RAFM denominado EUROFER que, de acuerdo con el análisis por dispersión de energías de rayos X (EDX) llevado a cabo en el CIEMAT,

presenta la composición mostrada en la Tabla 1. Dicho acero ha sido sometido a un tratamiento de normalización a 980 °C durante 11 minutos y posterior enfriamiento en contacto con aire y, a continuación, a un tratamiento de templeado a 760 °C durante 65 minutos con posterior enfriamiento en contacto con aire.

Elemento	% en peso	Elemento	% en peso
Fe	83,38	Si	0,44
Cr	8,74	N	0,33
C	4,79	Ti	0,28
O	1,13	Na	0,20
Sr	0,63	Al	0,08

Tabla 1. Composición porcentual en peso del acero RAFM EUROFER analizado.

Se han analizado 4 muestras del mencionado material. Las dos primeras muestras, EUROFER1 y EUROFER2, son discos de 15 mm de diámetro con espesores de 0,070 mm y 0,081 mm, respectivamente. Las otras dos muestras, EUROFER3 y EUROFER4, tienen geometría de placas cuadradas de 25 mm de lado con espesores de 0,47 mm y 0,23 mm, respectivamente. Las cuatro muestras se han pulido con una secuencia fijada usando granos abrasivos cada vez más finos hasta obtener ambas caras pulidas a espejo. Antes de ser montadas en la instalación de permeación se ha llevado a cabo su limpieza mediante baños en ultrasonidos en acetona y alcohol isopropílico. Una vez montadas en la instalación de permeación se calientan hasta 823 K en condiciones de ultra-alto vacío (UAV).

MÉTODO EXPERIMENTAL

La técnica de permeación es un método de evolución de gas que se ha utilizado tradicionalmente para el estudio de la interacción de isótopos de hidrógeno con materiales de uso en fusión y es una de las técnicas empleadas actualmente en la Universidad del País Vasco (UPV/EHU) para el ensayo de nuevos materiales de uso en fusión [5-9]. La Figura 1 muestra un esquema de la instalación.

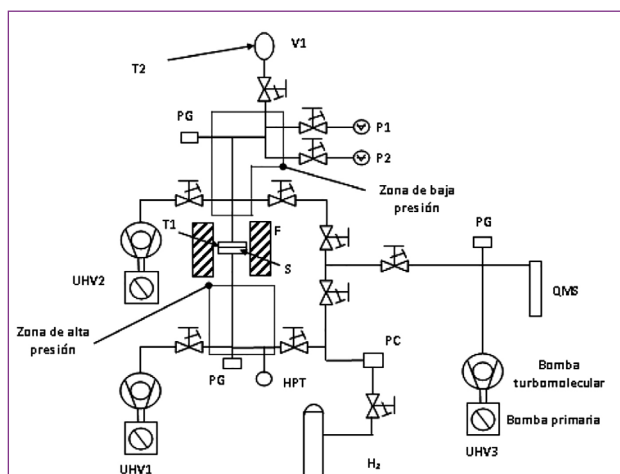


Figura 1. Esquema de la instalación de permeación. PG, cámara Penning; F, horno; PC, controlador de presión; HPT, transductor de alta presión; QMS, espectrómetro de masas cuadrupolar; S, muestra; T1, T2, termopares; P1, P2, manómetros capacitivos; UHV, unidades de bombeo de ultra-alto vacío (UAV); V1, volumen calibrado.

La técnica de permeación empleada se basa en el registro de los datos del incremento de presión debido al flujo de gas que atraviesa una fina membrana de material desde una zona de presión alta y constante (p_h) a una zona de presión baja con condiciones iniciales de UAV. La medida del aumento de la presión a lo largo del tiempo en dicha zona se lleva a cabo mediante manómetros capacitivos (Baratron MKS-Instr USA), P1 y P2. La parametrización de la curva obtenida para dicho aumento de presión a lo largo del tiempo, $p(t)$, permite la obtención de los parámetros de transporte correspondientes.

La temperatura de la muestra se mide mediante un termopar insertado en un pequeño orificio de una de las bridas de la columna de permeación y se mantiene constante durante cada ensayo gracias a un horno resistivo (F). En la zona de alta presión, esta se mantiene constante mediante un controlador de presión (PC) y se mide por medio de un transductor de alta presión (HPT).

Se dispone de tres unidades de bombeo de ultra-alto vacío (UHV), que bombean los volúmenes de toda la instalación hasta alcanzar los valores de vacío deseados antes de cada ensayo. El uso de tres medidores Penning (PG) en diferentes zonas de la instalación y de un espectrómetro de masas (QMS) permite la comprobación del nivel y de la calidad del vacío obtenido. Antes de cada ensayo, se alcanza un estado UAV en toda la instalación (hasta 10^{-7} Pa) y, así, se puede asegurar la ausencia de cualquier traza de oxígeno, vapor de agua o cualquier otra especie que pueda causar oxidación en la superficie de la muestra (S).

FUNDAMENTOS TEÓRICOS

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 del gas a través de la muestra de espesor (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_∞ , y la presión de carga, p_h , será diferente dependiendo de si el proceso está limitado por fenómenos difusivos o superficiales [10]:

- Difusivo:

$$J_\infty = \frac{\Phi}{d} p_h^{0.5}$$

- Superficial:

$$J_\infty = \frac{1}{2} \sigma k_1 p_h$$

Donde Φ es la permeabilidad y σk_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.

Los parámetros de transporte que definen un régimen predominantemente difusivo son la ya mencionada permeabilidad (Φ), la difusividad (D) y la constante de Sieverts (K_s) y la ecuación que describe la evolución teórica de la presión con el tiempo en función de dichos parámetros físicos es conocida [11]. Por el contrario, para el caso de un régimen pre-

dominantemente superficial, los parámetros de transporte que se obtienen mediante la modelización matemática de la ecuación correspondiente [12] son la mencionada constante de adsorción (σk_1), la constante de recombinación (σk_2) y la constante de Sieverts (K_S).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se han llevado a cabo un total de 151 ensayos de permeación con las cuatro muestras: 23 con la muestra EUROFER1, 28 con la muestra EUROFER2, 48 con la muestra EUROFER3 y 52 con la muestra EUROFER4. Para las muestras EUROFER1 y EUROFER2 los rangos ensayados han sido entre 550 °C y 350 °C para las temperaturas y entre 1000 Pa y 150 000 Pa para las presiones de carga. Para las muestras EUROFER3 y EUROFER4, los rangos ensayados han sido entre 550 °C y 250 °C para las temperaturas y entre 100 Pa y 50 000 Pa para las presiones de carga.

A continuación, se muestran los resultados preliminares obtenidos para esas cuatro muestras, sin haber discriminado ninguna de las curvas que se han obtenido y que se han podido parametrizar con mayor o menor precisión de acuerdo con los modelos matemáticos aplicados. Actualmente se están analizando dichos resultados con mayor nivel de detalle y es posible que alguno de los ensayos deba ser descartado del estudio debido, por ejemplo, a la variabilidad de la temperatura o de la presión de carga durante el mismo. También se está llevando a cabo un análisis de la microestructura de las muestras ensayadas para compararla con la microestructura del mismo material sin ensayar y poder interpretar mejor los resultados.

Tal y como se ha comentado anteriormente, las muestras EUROFER1 y EUROFER2 son sustancialmente más finas que las muestras EUROFER3 y EUROFER4. En principio este hecho debiera favorecer el régimen superficial. Sin embargo, dada la geometría de las mismas, el diámetro efectivo de permeación ha sido mucho más pequeño para las dos primeras: aproximadamente 3 mm frente a 12 mm. Gracias a ello se han podido ensayar las muestras EUROFER3 y EUROFER4 con presiones de carga sustancialmente más bajas, hecho que favorece a la obtención de regímenes superficiales.

El análisis de la relación entre el flujo permeado en régimen estacionario y la presión de carga para las muestras EU-

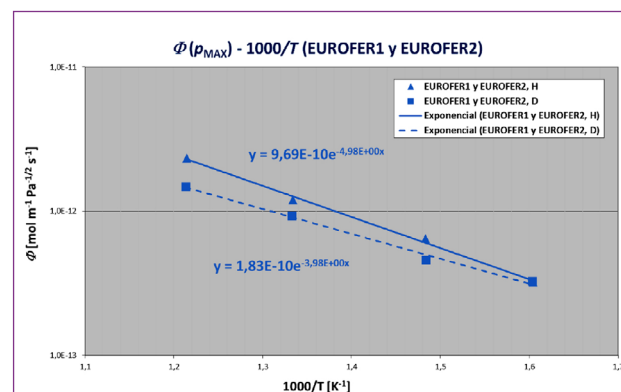
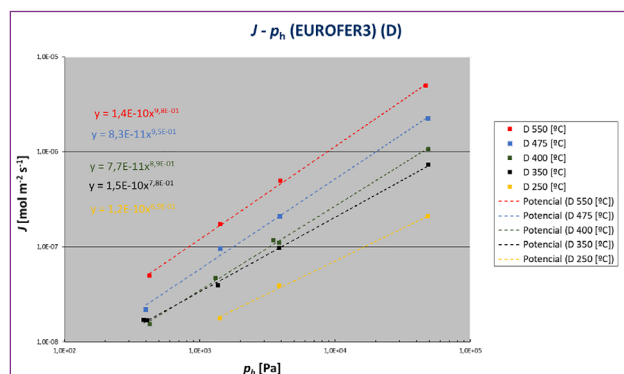
ROFER1 y EUROFER2 indica una permeación en régimen predominantemente difusivo con valores de las potencias cercanos a 0,5. Por el contrario, el régimen ha resultado ser predominantemente superficial para las muestras EUROFER3 y EUROFER4, con potencias cercanas a 1 para la relación entre el flujo permeado en régimen estacionario y la presión de carga. A modo de ejemplo, la Figura 2 muestra dichas relaciones de la muestra EUROFER3 para cada una de las temperaturas ensayadas con deuterio.

En consecuencia, se han utilizado los ensayos con las muestras EUROFER1 y EUROFER2 para caracterizar el régimen predominantemente difusivo y los ensayos con las muestras EUROFER3 y EUROFER4 para caracterizar el régimen predominantemente superficial.

Para cada uno de los ensayos, se ha llevado a cabo el correspondiente ajuste de la curva experimental, gracias al cual se han obtenido los parámetros de transporte de hidrógeno o de deuterio correspondientes al régimen difusivo o superficial en cada caso. Los valores obtenidos para cada una de los parámetros se han ajustado razonablemente bien a un ajuste tipo Arrhenius. En el caso del régimen difusivo, se han tomado como referencia las presiones de carga más altas para cada temperatura, ya que estas conllevan una mejor definición de dicho régimen. Análogamente, para el caso del régimen superficial se han tomado como referencia las presiones de carga más bajas, ya que estas caracterizan mejor dicho régimen [11].

La Figura 3 muestra los resultados obtenidos para la permeabilidad de las muestras EUROFER1 y EUROFER2. Los puntos representados se corresponden con los valores medios obtenidos con cada muestra a la presión de carga más alta en cada una de las temperaturas ensayadas. Se observa que la dependencia de la permeabilidad con la temperatura se ajusta bien a una expresión tipo Arrhenius, tanto para el protio como para el deuterio, sin que se aprecien efectos de *trapping* a bajas temperaturas. También se observa que la permeabilidad del deuterio es inferior a la del protio en todo el rango de temperaturas ensayado, si bien a medida que se trabaja con menores temperaturas la diferencia entre ambos valores va decreciendo.

De acuerdo con los resultados obtenidos experimentalmente, se proponen las siguientes expresiones para la permeabilidad, válidas dentro del rango de temperaturas ensayado:



- Protio:

$$\Phi_{\text{H}} [\text{mol m}^{-1} \text{Pa}^{-1/2} \text{s}^{-1}] = 9,69 \times 10^{-10} e^{-41,4 [\text{kJ/mol}] / (R T)}$$

- Deuterio:

$$\Phi_{\text{D}} [\text{mol m}^{-1} \text{Pa}^{-1/2} \text{s}^{-1}] = 1,83 \times 10^{-10} e^{-33,1 [\text{kJ/mol}] / (R T)}$$

La Figura 4 muestra los resultados obtenidos para la constante de adsorción de las muestras EUROFER3 y EUROFER4. En este caso, los puntos representados se corresponden con los valores medios obtenidos con cada muestra a la presión de carga más baja en cada una de las temperaturas ensayadas. Se observa que la dependencia de la constante de adsorción con la temperatura se ajusta razonablemente bien a una expresión tipo Arrhenius, tanto para el protio como para el deuterio. También se observa que la constante de adsorción del deuterio es inferior a la del protio en todo el rango de temperaturas ensayado, siendo la diferencia aproximadamente constante en todo el rango de temperaturas ensayado.

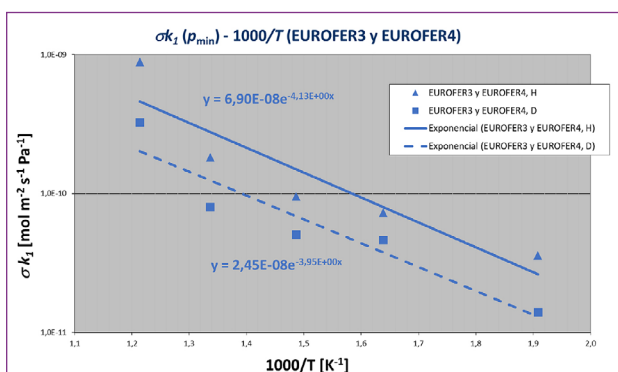


Figura 4. Valores medios obtenidos para la constante de adsorción frente al inverso de la temperatura con las muestras EUROFER3 y EUROFER4, a la presión de carga más baja ensayada (entre 350 Pa y 4000 Pa, salvo para 250 °C con 0,5 bar) en cada una de las temperaturas.

De acuerdo con los resultados obtenidos experimentalmente, se proponen las siguientes expresiones para la constante de adsorción, válidas dentro del rango de temperaturas ensayado:

- Protio:

$$\sigma k_{\text{H}} [\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1} \text{Pa}^{-1}] = 6,90 \times 10^{-8} e^{-34,3 [\text{kJ/mol}] / (R T)}$$

- Deuterio:

$$\sigma k_{\text{D}} [\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1} \text{Pa}^{-1}] = 2,45 \times 10^{-8} e^{-32,8 [\text{kJ/mol}] / (R T)}$$

Actualmente se están analizando todos los resultados con mayor detalle para proporcionar los valores correspondientes a la difusividad en el caso del régimen difusivo y a la constante de recombinación para el caso del régimen permanente, así como el valor correspondiente a la constante de Sieverts en ambos casos.

CONCLUSIONES

Se han determinado experimentalmente mediante la técnica de permeación los valores de la permeabilidad y de la constante de adsorción que caracterizan los regímenes difusivo y superficial, respectivamente, para el acero RAFM denominado EUROFER, tanto para el protio como para el deuterio. Para ello se han empleado cuatro muestras de dicho material y se han llevado a cabo un total de 151 ensayos de permeación.

Actualmente se están analizando los resultados con mayor detalle, incluyendo análisis de la microestructura de las muestras ensayadas y de muestras del mismo material sin ensayar. En el futuro se caracterizará por completo el material y se compararán los parámetros obtenidos con valores ya publicados en la bibliografía para poder dar unos valores fiables de los parámetros de transporte correspondientes.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo se ha desarrollado en el marco del consorcio de EUROfusion y ha recibido financiación de los programas de investigación y formación de Euratom 2014-2018 y 2019-2020, bajo convenio de subvención nº 633053. Los puntos de vista y las opiniones expresadas no tienen por qué reflejar necesariamente aquellos de la Comisión Europea.

REFERENCIAS

- [1]. G.A. Esteban, A. Perujo, L. A. Sedano, B. Mancinelli, J. Nucl. Mater. 282 (2000) 89-96.
- [2]. K. Ehrlich, Fusion Eng. Des. 56-57 (2001) 71-82.
- [3]. R.A. Causey, J. Nucl. Mater. 300 (2002) 91-117.
- [4]. M- Glugla, R. Lässer, L. Dörr, D. K. Murdoch, R. Haange, H. Yoshida, Fusion Eng. Des. 69 (2003) 39-43.
- [5]. 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.
- [6]. I. Peñalva, G. Alberro, J. Aranburu, F. Legarda, J. Sancho, R. Vila, C.J. Ortiz, J. Nucl. Mater. 442 (2013), S719-S722.
- [7]. I. Peñalva, G. Alberro, F. Legarda, R. Vila, C.J. Ortiz, Fusion Eng. Des. 89 (2014), 1628-1632.
- [8]. I. Peñalva, G. Alberro, F. Legarda, C.J. Ortiz, R. Vila, Fusion Eng. Des. 98-99 (2015) 2058-2062.
- [9]. I. Peñalva, G. Alberro, F. Legarda, C.J. Ortiz, R. Vila, Nucl. Mater. Energy 9 (2016) 306-310.
- [10]. G.A. Esteban, A. Perujo, L.A. Sedano, F. Legarda, B. Mancinelli, K. Douglas, J. Nucl. Mater. 300 (2002), 1-6.
- [11]. I. Peñalva, Influencia de los componentes metalúrgicos C, Cr y P en la permeabilidad del hidrógeno para aleaciones férreas, Tesis doctoral Universidad del País Vasco (UPV/EHU), 2017.
- [12]. 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. ■