

V. IKERGAZTE NAZIOARTEKO IKERKETA EUSKARAZ

2023ko maiatzaren 17, 18 eta 19a Donostia, Euskal Herria

ANTOLATZAILEA: Udako Euskal Unibertsitatea (UEU)

© 00 Aitortu-PartekatuBerdin 3.0

INGENIARITZA ETA ARKITEKTURA

Hidrogenoaren garraioparametroen arteko erlazio isotopikoa

María Urrestizala Andres, Jon Azkurreta, Natalia Alegría Gutierrez eta Igor Peñalva Bengoa

99-106 or. https://dx.doi.org/10.26876/ikergazte.v.03.13



Hidrogenoaren garraio-parametroen arteko erlazio isotopikoa

<u>María Urrestizala</u>, Jon Azkurreta, Natalia Alegría, Igor Peñalva Euskal Herriko Unibertsitatea (UPV/EHU); Plaza Ingeniero Torres Quevedo, 1, 48013, Bilbao (Ingenieritza Energetikoa Saila) urrestizala97@gmail.com

Laburpena

Fusio nuklearraren ikerketa-ildo nagusietako bat erreaktoreak osatzen dituzten materialen karakterizazioan eta horiek hidrogeno isotopoekin izango duten elkarrekintzaren azterketan oinarritzen da. Segurtasuna eta bideragarritasuna direla eta, interesgarria izango litzateke behar diren saiakuntza esperimentalak protioarekin soilik egiteko aukera izatea, emaitzak deuterio eta tritioarentzat estrapolatuz. Horretarako, urtetan zehar teoria klasikoa erabili da, difusibitateak masa atomikoekiko alderantzizko proportzioan erlazionatzen dituena. Hala ere, badirudi ratio hori ez dela betetzen eta, horregatik, FMLan dagokion azterlana egitea planteatu da, efektu isotopiko zuzena aztertzeko helburuarekin. Horri esker, datu teorikoak eta esperimentalak bat ez datozela baieztatu da.

Hitz gakoak: fusioa, efektu isotopikoa, deuterioa, tritioa, iragazketa

Abstract

One of the main lines of nuclear fusion research focuses on the characterisation of the materials that will make up the reactors and the study of their interaction with hydrogen isotopes. For reasons of safety and feasibility, it is of interest to be able to carry out the experimental tests required only with protium and extrapolating the results to deuterium and tritium. For years, the classical theory that relates diffusivities as inversely proportional to atomic masses has been assumed to be corrrect. However, this ratio does not seem to be fulfilled and therefore the corresponding study is proposed in the FML, with the aim of analysing the correct isotope effect. As a result, it has been confirmed that theoretical and experimental data do not match.

Keywords: fusion, isotope effect, deuterium, tritium, permeability

1. Sarrera eta motibazioa

Gaur egungo energia-sistemak energia-iturri konbentzional ez-berriztagarriekiko eta, bereziki, erregai fosilekiko duen mendekotasun handia kezka ukaezina bihurtzen ari da azken urteotan. Ikatzak, petrolioak eta gas naturalak munduko energia-kontsumoaren % 82a osatzen dute, eta horrek, epe ertainean, kalte konponezinak eragin ditzake gure planetan (ikusi 1. Irudia).

Baina, errekuntza fosilaren ondoriozko ingurumen-faktorez gain, arazoa askoz objektiboagoa da: joera demografikoak handitzen diren heinean eta, beraz, energia-eskaria hazten den heinean, erreserba fosilak gero eta urriagoak dira. Hortaz, lehenago edo geroago, uneren bat helduko da non iturri fosilak ez diren nahikoak izango, eta, gainera, haien amaiera hurbiltzen doan heinean, prezioa espekulazioaren iturburua bihurtuko da eta kontrolik gabe igoko da.

Beraz, gizateriak egoera horri aurre egin behar izango dio, iraultza energetiko baten bidez, kontsumo-ohiturak errotik aldatuz.

Testuinguru horretan, orain dela urte batzuk energia iturri berriztagarrien garapenaren aldeko apustua egiten ari da, eta, egia esanda, haien hazkundea oso nabarmena izan da azken urteotan. Hala ere, garrantzitsua da kontuan hartzea haien eragozpen nagusi eta erabakigarriena: sorkuntza aldakorra eta klimarekiko mendekotasuna.

Arazo horri aurre egiteko irtenbide utopikoetako bat energia elektrikoa modu jasangarri eta bideragarriren batean metatzeko aukera izango litzateke; hala ere, momentuz ez da inondik ere posible. Bestalde, fisio nuklearra sare elektrikorako etengabeko berme gisa erabili izan da urteetan zehar; izan ere, gaur egun fisioak Espainian, kontsumitutako energiaren % 22a ematen du. Hala ere, bere erabilerak polemika handiak sortu ditu segurtasuna, hondakinen kudeaketa edo

politika bezalako faktoreen ondorioz. Herrialde batzuk ez dute horren alde egiten, eta Espainian, zehazki, zentralen itxiera ere programatu da datozen urteetarako.



1. Irudia Mundu-kontsumo energetikoa iturri bakoitzeko. [Egileak sortua *ourworldindata* iturrian oinarrituz]

Horregatik, garrantzitsua da ordezko energia iturriren bat aurkitzea, sistemaren oinarri eta iturri berriztagarrien sorkuntza aldakorraren osagarri izango dena, sistema-elektriko on baten funtsezko hiru helburuak betez: segurtasuna, onarpen-soziala eta ingurumenaren gaineko eragin minimoa. Horregatik guztiagatik, fusio nuklearra proposatzen da etorkizunerako ordezko energia-iturri gisa, berriztagarrien ekarpena modu masibo, etengabe, seguru, garbi, mendekotasun klimatologikorik gabe, eta birtualki agorrezinean osatzeko gai izango dena.

Fusio-erreakzio posible guztien artean, bideragarriena eta eraginkorrena deuterioak $\binom{2}{1}H$ eta tritioak $\binom{3}{1}H$ sortutakoa da (biak hidrogenoaren isotopoak), helioa emateko, neutroiak eta energia kantitate handia askatuz, hurrengo formulan ikus daitekeen bezala.

$${}_{1}^{2}H + {}_{1}^{3}H \rightarrow {}_{2}^{4}He + n + 17,59 MeV$$

(1)

2. Arloko egoera eta ikerketaren helburuak

Fusioak aurre egin behar dien erronka teknologiko ugarien artean, erreaktorearen elementuak osatuko dituzten materialen azterketa dago, funtzio ugari bete beharko dituztelako eta funtzionamenduan eragin zuzena izango baitute. Alde batetik, operadoreen segurtasun erradiologikoak materialekiko menpekotasuna izango du. Bestetik, garrantzi handia izango dute eraginkortasun termikoan eta egitura-arazoetan. Gainera, hidrogenoak materialekin duen elkarrekintzak eragin zuzena izango du erregaiaren zikloan, begizta itxian funtzionatuko baitu azal birsortzaile izeneko elementu bati esker. Azal horiek plasma inguratzen duen eremuaren % 80a osatuko dute, eta tritioa sortzeko gai izango dira erreakzioan askatutako neutroietatik eta azal birsortzailean bertan dagoen litiotik abiatuta.

Hori dela eta, fusio-arloko ikerketa-lerro nagusienetariko bat erreaktorea osatuko duten materialek eta hidrogenoaren isotopoek izango duten elkarrekintza eta garraioa aztertzea da. Ezinbestekoa da material horiek ezaugarritzea, hidrogenoaren garraio-parametroak aurretiaz ezagutzea eta prozesuan eragina duten faktoreak menperatzea.

Horretarako burutu behar diren saiakuntzen eragozpen nagusia tritioarekin lan egiteko beharra da, erradioaktiboa baita, eta, beraz, arriskutsua. Gainera, ugaritasun urria kontuan hartuta, modu

artifizialean ekoitzi behar da litiotik abiatuta, eta, hortaz, ez da oso ekonomikoa harekin maila esperimentalean lan egitea.

Ondorioz, hidrogeno isotopoen (protioa, deuterioa eta tritioa) garraio-parametroak haien artean erlazionatzeko aukera lehentasunezko helburutzat proposatzen da. Horri esker, protio eta deuterioarekin bakarrik entseatuz, edo, are hobeto, soilik protioarekin, lortutako balioak beste bi isotopoentzat estrapolatu ahal izango dira. Horrela, isotopoek fusio-materialekin duten elkarrekintzaren ikerketa ekonomikoki bideragarriagoa izango da, teknologikoki errazagoa eta seguruagoa, eta, beraz, azkarrago egingo du aurrera, fusio arloan ekarri ikaragarria suposatuz.

3. Ikerketaren muina

3.1 Teoria klasikoa

Urte askotan zehar elementu bereko isotopoen garraio-parametroen arteko erlazioa, hala nola protioa, deuterioa eta tritioa, teoria klasikoaren bidez erlazionatuta zeudela uste izan da.

Teoria klasikoak(Vineyard, 1957; Wert eta Zener, 1949) honako erlazio hau ezartzen du:

Non *D* difusibitatea izango litzateke, *m* isotopoen masa eta α eta β isotopoen identifikazioa. Horren arabera, beraz, protio (P), deuterio (D) eta tritioaren (T) difusibitate balioek hurrengo erlazioa bete beharko lukete:

$$\begin{bmatrix} D^{P} / D^{D} = \sqrt{m_{D} / m_{P}} = \sqrt{2} \\ D^{P} / D^{T} = \sqrt{m_{T} / m_{P}} = \sqrt{3} \\ D^{D} / D^{T} = \sqrt{m_{T} / m_{D}} = \sqrt{3/2} \end{bmatrix}$$
(3)

Horrez gain, teoria klasikoak iragazketak (ϕ) erlazio bera jarraitu beharko lukeela ezartzen du:

$$\Phi_{\alpha} / \Phi_{\beta} = \sqrt{\frac{m_{\beta}}{m_{\alpha}}}$$
⁽⁴⁾

Eta Sieverts konstantea (Ks), disolbagarritasuna neurtzen duena, masa isotopikoarekiko independentea izan beharko luke, hiru magnitudeen arteko erlazioa hurrengoa baita:

$$\Phi = K_{\rm S} D \tag{5}$$

Hori guztia kontuan hartuta, nahikoa izango litzateke material bakoitzerako protio-saiakuntza esperimentalak egitearekin. Horrekin, dagozkion magnitudeak lortuko lirateke eta balio hauek $\sqrt{2}$ rekin eta $\sqrt{3}$ rekin zatituz material horretarako deuterioaren eta tritioaren parametroak lortuko lirateke.

Hala ere, literaturan desadostasunak antzeman dira (Aiello et al., 2002; Byeon et al., 2020; Esteban et al., 2001, 2005a, 2005b; Lee et al., 2014; Noh et al., 2014; Xu, 2017), eta badirudi erlazio klasikoa ez dela beti betetzen. Beraz, EHUko Fusio Materialen Laborategian (FML) egiten

diren azterlanen helburuetako bat hori bera da: hidrogeno isotopoen garraio-parametroen arteko erlazio isotopiko erreala zein den zehazten saiatzea.

3.2 Ikerketa esperimentala

FMLan honako azterlan hau egiten ari da.

Iragazketa-instalazio batean egindako saiakuntzetatik abiatuta (ikusi 2. Irudia), D, Φ eta Ks balio esperimentalak lor daitezke. Huts Ultra Altuko (HUA) egoeratik abiatuta (10⁻⁸ mbar) gasa instalazioan kargatzen da aukeratutako presiopean konstante mantenduz. Gas horrek presio altuko gunetik presio baxuko gunera igarotzen joango da erdian jarritako lagin batean zehar, entseatu nahi den materialez egina egongo dena. Laginean zehar igaro den gas kopurua kuantifikatzeko, presio baxuko gunean gertatzen joango den presio-igoera erregistratuko da. Horrez gain, prozesu guztian zehar tenperatura konstante bat mantenduko da, erabilitako hurbilketa matematikoa zuzena izan dadin.



2. Irudia. FMLko iragazketa-instalazioaren eskema [Egileak sortua]

3. Irudian saiakuntza batean lortutako kurbaren adibide bat ikus daiteke. Hurrengo pausua kurbaren erregresio matematikoari esker D eta Φ parametroak lortzea izango da, lehenengoa iragazketa iragankorreko gunetik lortutako balioen bidez eta, bigarrena, gune iraunkorretik ateratako balioetatik. Ondoren, Ks haiekiko ondorioztatuko da 5. ekuazioari esker.

Entseguak presio-karga desberdinekin zenbait tenperaturentzat errepikatuz gero, gas-material elkarrekintza parametrizatu daiteke hurrengo adierazpenak erabiliz, Arrhenius forma daukatenak, bakoitzak faktore pre-esponentzial ($D_0, \Phi_0, K_{s,0}$) eta aktibazio energia bat (*Ed*, E_{Φ} , *Es*) baitu

$$D = D_0 \exp(-E_d/RT) \tag{6}$$

$$\Phi = \Phi_0 \exp(-E_{\Phi}/RT)$$

$$K_S = K_{S,0} \exp(-E_S/RT)$$

(8)

(7)





Saiakuntza berdinak errepikatzen badira, lagin bera erabiliz, presio eta tenperatura tarte berdinak aukeratuz, bai protioarekin bai deuterioarekin (FMLan erabilgarri dauden bi gasak), protioaren eta deuterioaren adierazpenak baldintza berberetarako lor daitezke.

Adierazpen hauek zatituz gero, hurrengo erlazioak lortuko dira:

$$\frac{D_{\rm H}}{D_{\rm D}} = \frac{D_{0\rm H} \exp(-E_{d\rm H}/RT)}{D_{0\rm D} \exp(-E_{d\rm D}/RT)} = \frac{D_{0\rm H}}{D_{0\rm D}} \exp(-(E_{d\rm H} - E_{d\rm D})/RT)$$
(9)

$$\frac{\phi_{\rm H}}{\phi_{\rm D}} = \frac{\phi_{0\rm H} \exp(-E_{\phi\rm H}/{\rm R}T)}{\phi_{0\rm D} \exp(-E_{\phi\rm D}/{\rm R}T)} = \frac{\phi_{0\rm H}}{\phi_{0\rm D}} \exp(-(E_{\phi\rm H}-E_{\phi\rm D})/{\rm R}T)$$
(10)

Hauxe izango da, izan ere, erlazio isotopikoa esperimentalki lortzeko modua.

3.3. Teoria klasikoa eta ikerketa esperimentalaren arteko konparaketa. Adibide erreala.

Behin prozesua azalduta, adibide baten bidez erlazio isotopikoaren baliozkotzea adieraziko da.

Lagin hau EUROFER materialez eginda dago, aktibazio neutroniko baxuko altzairu ferritiko-martensitikoa, fusio erreaktoreentzako ikergai dena bere propietate aproposak direla eta. 15 mm diametrodun diskoa da, 0,081 mm-ko lodiera eta 0,0939 g pisu dituena.

Horrekin, 28 entsegu egin dira, hurrengo faktoreak konbinatuz:

- Presio-kargak: 0,5 bar, 1 bar eta 1,5 bar
- Tenperaturak: 350 °C, 400 °C, 475 °C, 550 °C
- Entseatutako gasak: protioa eta deuterioa

Hona hemen, adibide moduan, protioarekin lortutako entsegua 475 °C eta 1 bar-eko kargarekin (ikusi 4. Irudia).



Entsegu bakoitzeko, dagokion erregresio matematikoa erabiliz, D, Φ eta Ks balio bana lortzen da (entsegu honetan D = 5,19 x 10^{-11} [m² s⁻¹], Ks = 1,30 x 10^{-2} [mol m⁻³ Pa-1/2], $\Phi = 6,98 \times 10^{-7}$ [mol m¹ Pa^{1/2} s⁻¹]).

Ondoren, protioarekin egindako entseguen balio guztiak grafikoki irudikatuz, D, Φ eta Ks doitze lerro bana lor daiteke, eta, era berean, deuterioaren kasuan berdina eginez, beste D, Φ eta Ks hiru lerro lortuko dira. 5. Irudian lortutako iragazketa kurbak adierazi dira, bai protioaren bai deuterioaren kasuan, 28 entseguetatik abiatuz.



5. Irudia. EUROFER laginaren Iragazketa doitze lerroak protio eta deuterioarentzat

Lerro horiei esker, iragazketa kurbak eraikitzeko balioak lortuko lirateke, Φ_0 eta E_{Φ} , eta modu horretan Arrhenius adierazpenak lortuko ziren protiarentzako eta deuterioarentzako (7. Ekuazioa). Bi adierazpenak zatituz gero, erlazio isotopiko esperimentala lortuko da, 10. Ekuazioan azaldu den moduan.

Adibide honetan lortutako Arrhenius iragazketa kurbak hurrengoak dira:

$$\Phi \text{protio} [\text{mol } \text{m}^{-1}\text{Pa}^{-\frac{1}{2}}\text{s}^{-1}] = 7,81 \cdot 10^{-9} \exp(-55,53 \text{ [KJ } \text{mol}^{-1}]/\text{R}T)$$

$$\Phi \text{deuterio} [\text{mol } \text{m}^{-1}\text{Pa}^{-\frac{1}{2}}\text{s}^{-1}] = 1,61 \cdot 10^{-9} \exp(-48,13 \text{ [KJ } \text{mol}^{-1}]/\text{R}T)$$

Eta, hortaz, erlazio isotopiko esperimentala, kasu honetan, hurrengoa izango litzateke:

$$\Phi$$
 protio/ Φ deuterio [mol m⁻¹Pa^{-1/2} s⁻¹] = 4,85 · 10⁻⁹ exp(-7,4 [KJ mol⁻¹]/RT)

6. Irudian grafikakoki irudikatu da erlazioa, teoria klasikoak ezartzen duen balioarekin batera, hau da, $\sqrt{2}$.



6. Irudia. Erlazio teorikoa vs. erlazio esperimentalak EUROFER entseguetan

Ondorioztatzen den moduan, erlazio klasikoa eta esperimentalki lortutako ratioa ez datoz bat. Alde batetik, lortutako balioa tenperaturarekiko aldakorra da, bi isotopoen aktibazio energiak ez baitira berdinak, teoria ezartzen duen moduan; hortaz, ateratako lerro esperimentala ez da horizontala. Bestetik, balio absolutuari dagokionez, balio klasikoarekiko desberdintasuna % 20ra heltzen da bai temperatura altuetan bai baxuetan; ondorioz, errorea kontuan hartzekoa da. Puntu optimoa 450°C inguruko tenperaturan aurki daiteke, non bi lerroak elkartzen diren. Tenperatura altuagoetan erlazio esperimentalak balio klasikoa gainditzen du; temperatura baxuagoetan, berriz, lerro esperimentala jeitsiz doa.

Aureko guztia kontuan hartuta, argi dago teoria atomiko klasikoa zalantzan jartzea, behintzat, beharrezkoa dela.

4. Ondorioak

Fusioaren garapenak aurre egiteko aurkitzen dituen erronka zientifiko eta teknologiko ugariak kontuan hartuta, ezinbestekoa da arlo horretako ikerketa merkatzeko eta seguruagoa egiteko bideak aurkitzea. Hori lortzeko zuzeneko modua erlazio isotopiko egoki bat lortzea izango litzateke, protioaren balioak beste bi isotopoetara estrapolatu ahal izateko. Urtetan zehar, teoria klasikoa egokia zela pentsatu izan da, baina badirudi desadostasunak aurkitu direla. Ondorioz, iragazketa-saiakuntzen bidez erlazio egokia esperimentalki lortzeko metodologia bat ezarri da LBMn.

Aurkeztutako EUROFER metalaren adibidea kontuan hartuta, baiezta daiteke kasu honetan, behintzat, teoria klasikoa ez dela betetzen; hala ere, egia da balio esperimentalak teorikoaren inguruan daudela, eta horri nahiko hurbiltzen direla 450 °C inguroko tenperaturetan.

5. Etorkizunerako planteatzen den norabidea

Etorkizuneko urrats moduan, ikerketa sakonago bat planteatzen da, teoria klasikoaren eta emaitza esperimentalen artean dauden desadostasunei nolabaiteko azalpena eman ahal izateko. Horrela, erlazio isotopikoa doitzea espero da, protiotik abiatuta deuterioa eta tritioa garraiatzeko parametroen balioak zehatz-mehatz estrapolatu ahal izateko, ikerketa seguruagoa, sinpleagoa, bideragarriagoa eta matematikoki zuzenagoa eginez.

Proposatzen diren pausoen artean, presio eta tenperatura faktoreen eragina aztertzea izango da lehenengoa. Bestetik, mikroegituraren eragina ere aztertu egingo da. Izan ere, mikroegituraren arabera goranzko edo beherako joera susmatzen da.

6. Erreferentziak

- Aiello, A., Ricapito, I., Benamati, G. & Valentini, R. (2002). Hydrogen Isotopes Permeability in Eurofer
 97 Martensitic Steel. Fusion Science and Technology 41, (3), 872-876.
 <u>https://doi.org/10.13182/FST41-872</u>
- Byeon, W. J., Lee, S. K., and Noh, S. J. (2020). Transport of hydrogen and deuterium in 316LN stainless steel over a wide temperature range for nuclear hydrogen and nuclear fusion applications. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45 (15), 8827-8832. <u>https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.01.130</u>
- Esteban, G. A., Sedano, L. A., Perujo, A. & Douglas, K. (2001). Study of Isotope Effects in the Hydrogen Transport of an 8% CrWVTa Martensitic Steel. *Physica status solidi (a)* 184(2), 409-418. https://doi.org/10.1002/1521-396X(200104)184:2% 3C409::AID-PSSA409%3E3.0.CO;2-K
- Esteban, G. A., Legarda, F., & Perujo, A. (2005). Isotope Effect in hydrogen transport in bcc-structured materials: polycristalline tungstenn and reducid activation ferritic-martensitic steel. *Fusion Science and Technology*, 48, 12-17. <u>https://doi.org/10.13182/FST05-A1001</u>
- Esteban, G. A., Perujo, A., & Legarda, F. (2005). Study of the Isotope Effects in the Hydrogen Trnasport in Plycristalline Tungsten. *Materials Science Forum*, 537-542. <u>https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.480-481.537</u>
- Institute for New Economic Thinking, O. M. (d.g.). Our World in Data. Berreskuratuta 2023ko urtarrilaren 27a, <u>https://ourworldindata.org/</u>
- Lee, S. K., Yun, S., Joo, H. G & Noh, S. J. (2014). Deuterium transport and isotope effects in type 316L stainless steel at high temperatures for nuclear fusion and nuclear hydrogen technology applications. *Current Applied Physics*, 14, (10), 1385-1388. https://doi.org/10.1016/j.cap.2014.08.006
- Noh, S. J., Lee, S. K., Kim, H. S., Yun, S. & Joo, H. G. (2014). Deuterium permeation and isotope effects in nickel in an elevated temperature range of 450–850 °C. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(24), 12789-12794. <u>https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.06.038</u>
- Vineyard, G. H. (1957). Frequency factors and isotope effects in solid state rate processes. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 121-127. <u>https://doi.org/10.1016/0022-3697(57)90059-8</u>
- Wert, C., & Zener, C. (1949). Interstitial Atomic Diffusion Coefficients. *Physical Review* 76, 1169-1175. https://doi.org/10.1103/PhysRev.76.1169
- Xu, Y., Hirooka, Y., Ashikawa, N., & Nagasaka,T. (2017). Hydrogen isotopes transport in sputterdeposited tungsten coatings. *Fusion Engineering and Design*, 125, 239-244. <u>https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2017.07.021</u>

7. Oharrak

Aurkeztutako lana doktore-tesi baten sorburu eta justifikazioari dagokio. Fusio Materialen Laborategian burututako neurketak Europar Batasunak Euratom Programaren bidez finantzatutako Ikerketa eta Prestakuntzarako EUROfusion proiektuen esparruan daude (diru-laguntzetarako 101052200-EUROfusion hitzarmena). Hala ere, adierazitako iritziak eta ikuspuntuak egileenak baino ez dira, eta ez dituzte Europar Batasunarenak edo Europako Batzordearenak islatzen. Ez Europar Batasuna ez Europako Batzordea ezin dira horien erantzuletzat hartu.