



**Politecnico  
di Torino**

**Politecnico di Torino**

Ingegneria Meccanica

A.a. 2022/2023

Sessione di Laurea Dicembre 2023

**Determinazione sperimentale  
della costante di Sieverts  
dell'idrogeno nella lega eutettica  
piombo-litio**

Relatori:

Zucchetti Massimo

Testoni Raffaella

Co-relatori:

Martelli Daniele

Venturini Alessandro

Alberghi Ciro

Candidato:

Di Martino Antonio



## INDICE

Introduzione	4
1 Costante di Sieverts	7
1.1 Introduzione	7
1.2 Definizioni	7
1.3 Determinazioni passate della costante di Sieverts	9
1.3.1 Introduzione	9
1.3.2 Differenze di definizione	9
1.3.3 Metodi utilizzati	16
1.3.4 Correlazioni analitiche tra i dati sperimentali	17
1.3.5 Dipendenza dalla percentuale di litio	23
1.4 Purezza e quantità degli elementi di lega utilizzata e trattamento	25
1.5 Misurazione della quantità di idrogeno assorbita	28
2 Hyperquarch II	29
2.1 Introduzione	29
2.2 Schema e composizione	30
2.2.1 Volume di test e gruppo di pompaggio	31
2.2.2 Linea del sensore a permeazione	37
2.2.3 Linee di adduzione del gas	39
2.3 Funzionamento generale	42
2.3.1 Operazioni preliminari	44
2.3.2 Prove in assorbimento	47
2.3.3 Prove in desorbimento	51
2.3.4 Dynamic Set e parametri di prova	54
3 Campagna di prove sperimentali 2023	57
3.1 Test in assorbimento	57
3.2 Test in desorbimento	59
3.3 Test di background	60
3.4 Correzione costante dei test in assorbimento	64
Conclusioni e prospettive future	67
Indice delle figure	70
Indice delle tabelle	71
Bibliografia	72



## Introduzione

Visti i rapidi cambiamenti nella situazione climatica, geopolitica e socioeconomica del mondo degli ultimi decenni, la comunità scientifica e l'opinione pubblica stanno focalizzando la propria attenzione sulla ricerca di una fonte di energia indipendente, pulita, rinnovabile e sicura. Questo ha determinato la crescente importanza della fusione nucleare come fonte di energia, assieme a tutte le tecnologie ad essa connesse.

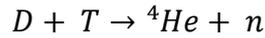
I reattori a fusione nucleare si basano sul principio di replicare la reazione nucleare che avviene nel cuore delle stelle, unendo nuclei leggeri per formarne di più pesanti, generando enormi quantità di energia. I combustibili della reazione sono il deuterio e il trizio, entrambi isotopi dell'idrogeno. Il primo è abbondante e può essere ottenuto idrolizzando l'acqua.

Il trizio, invece, è naturalmente radioattivo e non è reperibile in natura. Questa necessità spinge la ricerca a trovare un modo per autoprodurre in loco questo isotopo a questo scopo sono in studio le Breeding-Blanket (Test Blanket Module o TBM sul reattore ITER). Tale componente incaricato di produrre il trizio, oltre a schermare la radiazione proveniente dalla camera del plasma e a rendere disponibile l'energia dei neutroni per la produzione di energia elettrica.

Tra i vari concetti di Breeding Blanket attualmente in fase di sviluppo, l'Italia, attraverso ENEA, è leader nello sviluppo del Water-Cooled Lithium-Lead o WCLL, in cui una miscela liquida di piombo e litio reagisce con i neutroni in eccesso dalla reazione producendo del trizio. Il trizio prodotto, in forma gassosa, deve essere estratto dalla miscela metallica ed a questo scopo è fondamentale studiare che interazione ha con essa mediante l'analisi di tutte le proprietà termofisiche che entrano in gioco in questo fenomeno.

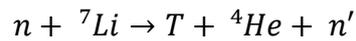
Il Breeding Blanket è situato nella parte immediatamente adiacente al flusso di plasma nel cuore del reattore ed ha la funzione di assorbire parte dei neutroni sviluppati dalla reazione di fusione e disperderne l'energia, utilizzandola per creare corrente elettrica e generare il trizio.

Il piombo-litio in composizione eutettica è una miscela metallica che si presta benissimo per quest'ultima funzione.

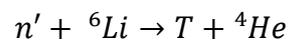


(1)

Il deuterio e il trizio formano elio4 e liberano un neutrone ad alta energia (14,07 MeV). Tale neutrone reagisce poi con una miscela di isotopi del litio, secondo le reazioni seguenti, generando trizio.



(2)



(3)

Il litio può essere ritrovato in forma di pellet solidi o in fase liquida.

Una lega eutettica di piombo-litio (LiPb) si distingue per diverse caratteristiche vantaggiose. Essa presenta una solubilità dell'idrogeno (ed isotopi) molto minore rispetto a quella del puro litio e questo si ripercuote su aspetti fondamentali riguardo l'efficienza e la sicurezza in un reattore a fusione. Un esempio è sicuramente il fatto che avendo una solubilità minore, rende sicuramente più vantaggioso, sicuro, economico e semplice il recupero del trizio generato all'interno di esso, ma anche la questione del cercare di tenerlo confinato all'interno delle aree desiderate, senza farlo assorbire e permeare attraverso altri elementi del reattore. Il piombo, inoltre, è notoriamente un moltiplicatore di neutroni e può incrementare il grado di efficienza di produzione del trizio all'interno del mantello fertilizzante.

A questo proposito è fondamentale avere un'accurata conoscenza delle proprietà termofisiche e chimiche di questa particolare lega, quindi, anche la sua interazione in termini di solubilità con l'idrogeno ed i suoi isotopi.

Come verrà specificato successivamente, la costante di Sieverts misura la solubilità dell'idrogeno e dei suoi isotopi all'interno di leghe metalliche e lega la sua concentrazione all'interno delle suddette leghe alla variazione di pressione parziale della fase gassosa. La necessità dello studio da fare su questa costante nasce dal fatto che la

letteratura passata dimostra una enorme incertezza sul suo valore, che varia talvolta di diversi ordini di grandezza tra uno studio e l'altro.

Il seguente lavoro di tesi è mirato allo studio della costante di Sieverts del prozio in una lega eutettica di piombo e litio mediante metodi sperimentali. La campagna di test in analisi è stata condotta presso i laboratori di ENEA del centro di ricerca di Brasimone (Camugnano - BO), sotto la supervisione di Daniele Martelli, Alessandro Venturini e Ciro Alberghi.

Nel primo capitolo, sarà quindi presente una approfondita analisi sui dati e sulle tecnologie adottate per ottenerli da altri studi svolti in passato, nel secondo una descrizione del setup sperimentale sviluppato nel C.R. di Brasimone, mentre nel terzo ed ultimo capitolo è contenuta una descrizione dell'ultima campagna sperimentale, seguita da un opportuno paragrafo di conclusioni.

# 1 Costante di Sieverts

## 1.1 Introduzione

Questo capitolo rappresenta una analisi critica della letteratura riguardante la solubilità dell'idrogeno in LiPb. La necessità di ciò nasce dal fatto che negli anni diversi autori hanno realizzato studi con le metodologie più disparate e innumerevoli variazioni operative nell'esecuzione dei test e nel trattamento dei risultati ottenuti.

Il panorama delle analisi effettuate in passato, essendo quindi estremamente diversificato, richiede una particolare attenzione per risaltare le differenze ed i punti in comune tra le varie pubblicazioni.

## 1.2 Definizioni

Per determinare la concentrazione di un gas diatomico all'interno di un metallo liquido (o una lega di essi) si può usare la legge di Sievert, che descrive la concentrazione del gas come proporzionale alla radice della sua pressione parziale.

$$C = K_s \sqrt{P} \tag{1.1}$$

In particolare,  $K_s$  è la costante di Sieverts e  $C$  la concentrazione dell'idrogeno, disciolto nella lega metallica in forma monoatomica e  $P$  è la pressione parziale dell'idrogeno.

Nel caso particolare in esame, il gas in questione è l'idrogeno e se ne vuole valutare la concentrazione all'interno della lega metallica eutettica piombo-litio (LiPb 15,7-17 % Li).

Se si considera un certo volume di LiPb inserito in un sistema chiuso dove viene iniettato del gas idrogeno, ipotizzando trascurabile la solubilità dell'idrogeno nelle pareti del sistema, si può considerare che la variazione di idrogeno all'interno della fase gassosa è

dovuta alla dissoluzione di parte di esso nel volume di metallo liquido. È quindi possibile definire la concentrazione come

$$C = \frac{n_{diss}}{V_{LiPb}} = \frac{2(n_{start} - n_{end})}{V_{LiPb}} \quad (1.1)$$

dove  $n$  è il numero di moli e  $C$  la concentrazione in  $[mol/m^3]$ . Si considera un fattore di raddoppiamento di numero di moli proprio perché in fase gassosa l'idrogeno è in forma diatomica, ma una volta disciolto nel metallo lo ritroviamo in fase monoatomica. A questo punto è facile determinare - al netto delle condizioni di test - il numero di moli contenute nella fase gassosa mediante la legge dei gas perfetti e di conseguenza la concentrazione.

$$C = \left( \frac{(P_{start} - P_{end})V_{gas}}{RT} \right) \frac{2}{V_{LiPb}} \quad (1.2)$$

È immediato, quindi, il calcolo della costante di Sieverts come

$$K_s = \left( \frac{(P_{start} - P_{end})V_{gas}}{RT} \right) \frac{2}{V_{LiPb}\sqrt{P_{end}}} \quad (1.3)$$

dove le  $P$  sono pressioni all'inizio e alla fine del trasporto di idrogeno,  $V$  sono i volumi di gas iniettato e metallo liquido,  $R$  è la costante dei gas e  $T$  la temperatura assoluta, costante durante la durata della prova.

## 1.3 Determinazioni passate della costante di Sieverts

### 1.3.1 Introduzione

Negli ultimi anni, vari autori e ricerche hanno portato avanti lo studio della costante di Sieverts, producendo risultati diversi e spesso discordanti fra loro. Le principali differenze sono attribuibili alle diverse condizioni e metodologie con cui i test sono effettuati, come temperature e pressioni in gioco, materiali utilizzati per i setup sperimentali, diverse purezze delle leghe LiPb e percentuale di composizione di quest'ultima.

In particolare, essendo interessati ad uno studio delle proprietà inerenti ad una lega eutettica LiPb è stato oggetto di dibattito la percentuale di litio contenuta nella lega per renderla eutettica, con inerenti piccole variazioni sul calcolo della densità della soluzione metallica che, come si vedrà, ha un impatto determinante anche sul calcolo della costante di Sieverts.

### 1.3.2 Differenze di definizione

La costante di Sieverts mette in rapporto la quantità di idrogeno disciolta in una quantità di LiPb con la radice della pressione parziale della fase gassosa in modo da poter determinare agevolmente, a partire da quest'ultima, il numero di moli di idrogeno solubilizzati nella fase liquida.

La quantità di idrogeno disciolta, rispetto alla quantità di LiPb è descritta prevalentemente in due modi:

- Frazione atomica, come rapporto tra moli di H in forma atomica e moli di LiPb, quindi una grandezza adimensionale

$$\frac{n_H}{n_{Pb-Li}} \left[ \frac{mol_H}{mol_{Pb-Li}} \right]$$

(1.4)

- Rapporto tra moli di H in forma atomica e volume di soluzione LiPb in metri cubi

$$\frac{n_H}{V_{Pb-Li}} \left[ \frac{mol_H}{m_{Pb-Li}^3} \right]$$

(1.5)

Una prima osservazione importante è che, nel primo caso, quando la quantità di idrogeno viene espressa in frazione atomica la costante di Sieverts ha l'unità di misura della radice quadrata di una pressione o il suo reciproco, dato che la concentrazione di idrogeno in soluzione assume un valore adimensionale essendo un rapporto tra numero di moli.

Alcuni autori, tra cui C. Wu (1983), Y. C. Chan et al. (1984), H. Katsuta et al. (1985), R. Schumacher et al. (1990), Y. Edao et al. (2011), descrivono la costante di Sieverts come rapporto tra radice della pressione di fase gassosa e frazione atomica dell'idrogeno in soluzione. La pressione, inoltre, viene indicata usando varie unità di misura, comunemente Pascal (o kiloPascal), atmosfere, o bar. Rispetto a quanto riportato in Tabella 1.1, la definizione della costante di Sieverts è stata considerata come l'inverso della solubilità, come riportato da Wu [1]

$$K_S = P_{D_2}^{1/2} / X_D = 1/S \quad [\sqrt{atm}]$$

(1.6)

<b>Autori</b>	<b>Unità di misura</b>	<b>Anno</b>	<b>Range Temperatura [K]</b>	<b>Li [at.fr.]</b>
C. Wu	$\sqrt{atm}$	1983	N/A	17%
Y. C. Chan	$\sqrt{kPa}$	1984	N/A	17%
Pierini	$\sqrt{atm}$	1984	623-773	17%
H. Katsuta	$\sqrt{atm}$	1985	573-523	17%
R. Schumacher	$\sqrt{bar}$	1990	770-1110	17%

*Tabella 1.1 – Unità di misura della costante di Sieverts usate nelle ricerche più datate*

Un'altra importante differenza si ritrova, poi, nelle ricerche svolte negli anni immediatamente successivi, fino ad arrivare a quelle dei giorni nostri, dove i ricercatori hanno considerato più opportuno definire la costante di Sieverts come rapporto tra concentrazione di idrogeno in soluzione metallica e radice della pressione.

Tra questi, i più rilevanti da ricordare sono P. Fauvet et al. (1988), F. Reiter (1991) A. Aiello et al. (2006) e Y. Edao et al. (2011).

La concentrazione dell'idrogeno è misurata, in particolare, come frazione atomica, quindi rapporto tra numero di moli di idrogeno in forma atomica su numero di moli di atomi della lega metallica. Uno schema riassuntivo è riportato in Tabella 1.2

<b>Autori</b>	<b>Unità di misura</b>	<b>Anno</b>	<b>Range Temperatura [K]</b>	<b>%Li</b>
P. Fauvet	$\frac{at. fr.}{\sqrt{Pa}}$	1988	723	17%
F. Reiter	$\frac{at. fr.}{\sqrt{Pa}}$	1991	508-700	16,5-16,6% misurata
Feuerstein	$\frac{appm}{\sqrt{mbar}}$	1991	573-973	17%
A. Aiello	$\frac{mol}{m^3\sqrt{Pa}}$	2006	623-923	15,8%
S. Fukada	$\frac{at. fr.}{\sqrt{Pa}}$	2011	573-873	17%

Tabella 1.2– Unità di misura della costante di Sieverts usate nelle ricerche più recenti

Rispetto agli altri casi illustrati, Aiello [2] calcola la concentrazione di idrogeno rispetto al volume di soluzione metallica. Questo complica il paragone con le altre misurazioni, dal momento in cui per passare da un volume ad un numero di moli è necessario includere nei fattori di conversione anche la densità, che è temperatura-dipendente.

Lo stesso Aiello, infatti, riporta la relazione analitica per la costante di Sieverts come

$$K_s = 0,237 e^{-12844/RT} \left[ \frac{mol}{m^3\sqrt{Pa}} \right]$$

(1.7)

$$n[mol] = \frac{m[kg]}{PM \left[ \frac{kg}{mol} \right]} = \frac{m[kg] \cdot 1000}{PM \left[ \frac{g}{mol} \right]} = \frac{V[m^3] \cdot \rho \left[ \frac{kg}{m^3} \right] \cdot 1000}{PM \left[ \frac{g}{mol} \right]}$$

(1.8)

Come risulta chiaro da (1.5), per correlare in modo univoco volume e numero di moli, bisogna tenere in conto il peso molecolare della lega LiPb, facilmente calcolabile conoscendo la composizione percentuale in frazione atomica dei due componenti di lega e la densità di lega, che è temperatura-dipendente. A questo proposito, si è utilizzata per la conversione la relazione di Stankus [3] che calcola la densità della lega eutettica LiPb

$$\rho \left[ \frac{g}{cm^3} \right] = 10,52 \cdot (1 - 113 \times 10^{-6}T)$$

(1.9)

dove T, temperatura in Kelvin, è compresa nel range  $T_m - 880K$  con  $T_m$  temperatura di fusione della lega eutettica, comunemente accettata a circa 507-508 K.

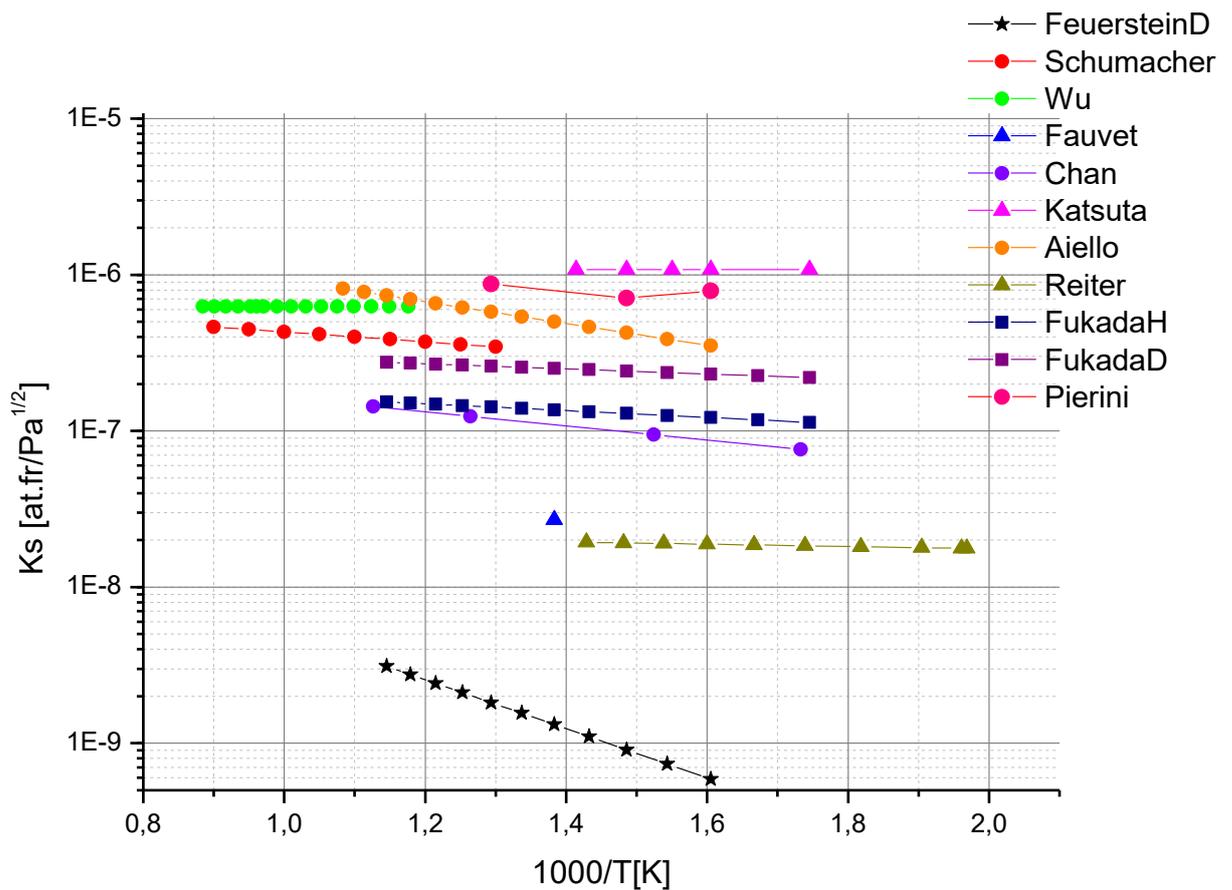


Figura 1.1 – Grafici della costante di Sieverts di tutte le correlazioni analitiche in letteratura.

Si sono indicate con ● le prove per assorbimento, con ▲ le prove per desorbimento, con ★ le prove per desorbimento con PbLi in movimento e con ■ prove per permeazione

La Tabella 1.3 riassume le correlazioni estrapolate dai vari gruppi di ricerca opportunamente rielaborate da Mas de les Valls [4] secondo una forma di equazione alla Arrhenius. Non sono, tuttavia, descritti procedimenti di conversione, quindi presumibilmente gli autori hanno proposto un fitting con equazione di Arrhenius di valori estrapolati da relazioni di tipo diverso dei vari autori frutto di un precedente fitting, andando ad accumulare un certo di margine di errore rispetto ai valori delle misurazioni. C'è comunque da prendere in conto, quindi, imprecisioni nei dati riportati non solo per conseguenze operative ma anche a causa di lacune nelle pubblicazioni in letteratura, alcune delle quali saranno evidenziate in questa trattazione.

Autori	H-isotopo	Espressione	Temperatura
Wu	D	$6,33 \times 10^{-7}$	850-1040 K
Chan	H	$4,7 \times 10^{-7} \exp(-9000/RT)$	573-773 K
Katsuta	H	$1,08 \times 10^{-6}$	573-723 K
Fauvet	H	$2,7 \times 10^{-8}$	723 K
Schumacher	H	$8,98 \times 10^{-7} \exp(-6100/RT)$	508-1040 K
Reiter	H	$2,44 \times 10^{-8} \exp(-1350/RT)$	508-700 K
	D	$2,36 \times 10^{-8} \exp(-1350/RT)$	
	T	$2,32 \times 10^{-8} \exp(-1350/RT)$	
Aiello	H	$4,66 \times 10^{-6} \exp(-13399/RT)$	600-900 K
N/A	T	$2,61 \times 10^{-6} \exp(-1274/RT)$	508-975 K

*Tabella 1.3 – Relazioni di letteratura sulla costante di Sieverts rielaborati e riportati da Mas de les Valls [4]*

*I dati sulla costante di Sieverts riportati hanno la temperatura in Kelvin e si riferiscono alla  $K_s$  calcolata in at. fr/*

$$\sqrt{Pa}$$

### 1.3.3 Metodi utilizzati

In generale, gran parte dei metodi sperimentali utilizzati seguono due modalità (approfondite nel capitolo seguente):

- Assorbimento, dove si sottopone il PbLi a una quantità conosciuta di idrogeno e, a temperatura costante, si traccia l'abbassamento di pressione del gas nel tempo fino al raggiungimento di un equilibrio. In questo modo si calcola, a partire dalla diminuzione di pressione della fase gassosa all'interno dei volumi di prova, la concentrazione di gas assorbito dalla fase liquida. Wu [1], Chan e Veleckis [5], Aiello, Schumacher [6] e Pierini utilizzano questo metodo di approccio e, generalmente, si ottengono valori della costante di Sieverts più elevati rispetto alla norma, come risulta evidente dalla Figura 1.1.
- Desorbimento, dove si parte da una quantità di LiPb già saturata di idrogeno, si misura l'aumento di pressione all'interno del sistema e una volta raggiunto l'equilibrio di pressioni si ricava, analogamente a prima, la concentrazione di idrogeno disciolta in lega. In alcuni setup sperimentali, i test in desorbimento vengono eseguiti a valle di quelli in assorbimento: alla fine di questi ultimi, infatti, la pressione del gas nei volumi di scambio è uguale alla pressione parziale dell'idrogeno disciolto, per cui è sufficiente evacuare celermente i volumi di scambio dal gas residuo dalle prove precedenti ed osservare l'aumento di pressione dovuto al desorbire dell'idrogeno dalla soluzione. In generale, questi metodi restituiscono valori di solubilità più bassi. È cruciale, per questa tipologia di test, rimuovere molto rapidamente il gas dal volume di prova, questo perché il gas comincia immediatamente a desorbire dalla fase liquida in cui è disciolto. Se questo non accade, c'è il rischio che i valori di pressione registrati non si riferiscano alle concentrazioni esatte di idrogeno in lega all'inizio del test. Questo può essere uno dei motivi per cui i valori della costante generati da Reiter [7] e Fauvet sono un ordine di grandezza più bassi di quelli generalmente prodotti per assorbimento o altri metodi.

Feuerstein, opta per una variazione rispetto ai test in desorbimento eseguiti da altri ricercatori: mantiene una certa quantità di LiPb in circolo all'interno di due loop chiusi,

insufflando deuterio o miscele di deuterio-argon attraverso un'interfaccia di contatto di  $33 \text{ cm}^2$  e analizzando i gas liberati dal metallo liquido in un'altra interfaccia libera attraverso un gas cromatografo [8]. Così facendo, confrontando la composizione del flusso in ingresso e in uscita dal loop, ricava la quantità di deuterio solubilizzata. È riportato che il degassaggio avviene in due fasi, la prima della durata 5-80 minuti e la seconda 2-60 ore e che la gran parte dell'idrogeno si libera sempre nella prima fase ( $50 \pm 25\%$ ).

Anche Fukada e Edao, [9] si distinguono dal punto di vista operativo, scegliendo un metodo a permeazione. In base a quanto descritto dagli autori, nella camera di permeazione è presente un piatto di ferro puro spesso 1,5 mm su cui viene posto uno strato di LiPb liquido spesso 20 mm. A questo punto, nell'atmosfera sotto il piatto viene introdotta una miscela di deuterio/argon o idrogeno/argon a  $5 \text{ cm}^3/\text{min}$ . La permeazione di idrogeno e deuterio attraverso ferro e idrogeno viene tenuta in conto mediante modelli di diffusione e permette al gas idrogeno di raggiungere l'altra camera di permeazione sopra il LiPb. In questa zona, viene iniettato argon puro a  $5 \text{ cm}^3/\text{min}$  che ripulisce il volume dall'idrogeno permeato attraverso il LiPb. Il gas così raccolto viene analizzato attraverso un gas cromatografo per determinare il regime transitorio o stazionario del flusso di prozio e deuterio attraverso la lega fusa

#### 1.3.4 Correlazioni analitiche tra i dati sperimentali

Le correlazioni che portano all'espressione analitica della costante di Sieverts sono molteplici.

Chan e Veleckis utilizzano un approccio basato su quello di Wohl per esprimere l'energia libera di Gibbs [5]. La scelta viene giustificata poiché il modello utilizzato (equazioni di Margules) contiene un numero di parametri sufficienti tali da poter approssimare in modo accettabile il comportamento altamente non ideale dei sistemi H-Li-Pb.

$$\ln K_{2,M} = X_1 \ln K_{2,1} + X_3 \ln K_{2,3} + X_1 X_3 \sum_{i=1}^m C_i X_3^{(i-1)}$$

(1.10)

In questa forma,  $X_1$  e  $X_3$  rappresentano rispettivamente i titoli in frazione atomica percentuale di Litio e Piombo, i parametri  $C_i$  sono coefficienti dipendenti dalla temperatura,  $K_{2,1}$  e  $K_{2,3}$  le costanti di Sieverts per Litio e Piombo e  $K_{2,M}$  la costante di Sieverts per la lega che si sta considerando.

<b>Q=A+B/T</b>	<b>A</b>	<b>B</b>
$\ln K_{2,1}$	8,807	-6182
$\ln K_{2,3}$	10,930	1849
$C_1$	-2,276	-10744
$C_2$	-28,194	90310
$C_3$	-95,831	-151580
$C_4$	-63,710	77328

Tabella 1.4 – coefficienti per il fitting dei dati sperimentali proposto da Chan e Veleckis

*I K indicati sono in  $\frac{\sqrt{kPa}}{at.fr}$*

Test statistici condotti dagli autori dimostrano che un'espansione a 5 termini ( $m=4$ ) è sufficientemente accurata per i dati sperimentali ottenuti. In particolare, i test sono stati condotti a 4 temperature diverse ed i risultati calcolati sono visibili nella Tabella 1.5.

Temperatura [K]	$K_s \left[ \frac{\sqrt{kPa}}{at.fr} \right]$	$K_s \left[ \frac{at.fr.}{\sqrt{Pa}} \right]$
577	416176,84	$7,59 \times 10^{-8}$
656	334355,97	$9,45 \times 10^{-8}$
791	254508,35	$1,24 \times 10^{-7}$
888	220190,62	$1,43 \times 10^{-7}$

*Tabella 1.5 – Costanti di Sieverts calcolate dal modello di Chan e Veleckis*

È tuttavia necessario sottolineare che gli autori hanno svolto i test per concentrazioni di Pb dal 20% all'80%, quindi i valori calcolati risultano un'espansione rispetto a quelli effettivamente misurati.

Diversamente, Katsuta [10] non elabora un modello che relaziona il valore della costante di Sieverts alla temperatura della lega metallica, ma si limita a riportare un singolo valore per tutto il range indagato.

T [K]	P [atm]	P [Pa]	X <sub>H</sub> [at.fr.]	K <sub>s</sub> [(at.fr.)/ $\sqrt{\text{Pa}}$ ]
573	1,05	106391,25	3,51E-04	1,08E-06
	0,638	64645,35	2,87E-04	1,13E-06
	0,163	16515,975	1,81E-04	1,41E-06
645	1,05	106391,25	3,72E-04	1,14E-06
	0,635	64341,375	2,61E-04	1,03E-06
	0,165	16718,625	2,04E-04	1,58E-06
708	1,05	106391,25	3,63E-04	1,11E-06
	0,638	64645,35	2,64E-04	1,04E-06
	0,163	16515,975	1,85E-04	1,44E-06
623	1,05	106391,25	4,01E-04	1,23E-06
	0,7	70927,5	2,64E-04	9,91E-07
	0,41	41543,25	2,32E-04	1,14E-06
	0,146	14793,45	1,27E-04	1,04E-06
673	1,05	106391,25	3,38E-04	1,04E-06
	0,699	70826,175	2,23E-04	8,38E-07
	0,396	40124,7	2,42E-04	1,21E-06
	0,152	15401,4	1,43E-04	1,15E-06

Tabella 1.6 – Temperature, pressioni e costanti presentate da Katsuta

Come emerge dalla Tabella 1.6, sono state indagate 5 temperature diverse in un range di pressione dai 147 hPa ai 1063 hPa e il valore calcolato di  $K_s$  subisce variazioni minime con la temperatura, per questo Katsuta riporta un valore medio della costante, con valore intorno ai  $1,15 \times 10^6$  at.fr. Pa<sup>-1/2</sup>.

Schumacher, conduce una campagna sperimentale investigando diverse leghe di litio, in particolare, utilizzando come metalli base piombo, stagno ed indio a diverse composizioni percentuali. Essendo questa ricerca mirata a confrontare la varianza di solubilità tra diverse leghe metalliche, gli autori modellano il calcolo della costante di Sieverts mediante un approccio entalpico-entropico per la valutazione della concentrazione in condizioni di equilibrio tra pressioni parziali

$$\ln\left(\frac{K_s}{\sqrt{P^0}}\right) = \frac{\Delta H_H^0}{RT} - \frac{\Delta S_H^{E,0}}{R}$$

$$\text{dove } \Delta H_H^0 = H_H^{E,0} - \frac{1}{2}H_{H_2}^0 \text{ e } \Delta S_H^{E,0} = S_H^{E,0} - \frac{1}{2}S_{H_2}^0$$

(1.11)

Le variazioni di entropia (S) ed entalpia (H) sono calcolate rispetto a stati termodinamici arbitrari a pressione  $P^0=10^5$  Pascal. Lo scambio entropico, in particolare, è calcolato decomponendo l'aliquota  $S_H^{E,0}$  in vari contributi dovuti all'energia vibrazionale degli atomi di idrogeno disciolti in soluzione, la loro distribuzione nel reticolo metallico, la variazione della forma del reticolo stesso e la variazione di configurazioni elettroniche degli atomi durante il processo di solubilizzazione a causa della formazione di idruri di litio.

$$x_H = \sqrt{P/P^0} \exp\{-A + B/T\}$$

$$\text{con } A = -S_H^{E,0}/R ; B = -\Delta H_H^0/R ; P^0 = 10^5 \text{ Pa e } R = 8,314 \text{ J/mol K}$$

(1.12)

La quantità di idrogeno assorbita dalla soluzione è calcolata considerandola proporzionale alla variazione della pressione della fase gassosa, assimilata a gas perfetto. Una volta calcolato il valore di  $K_s$  si è fatto il fitting utilizzando l'equazione a scambio entalpico ed entropico di cui sopra, estrapolando le costanti  $-\Delta H_H^0=6,1$  kJ/mol e  $\Delta S_H^{E,0}=67,9$  J/mol K. Questo tipo di approccio è stato ripetuto anche per le altre leghe metalliche osservando come solo il litio offra all'idrogeno una configurazione energetica più favorevole.

Wu si limita a riportare il semplice valore della costante di Sieverts dichiarandone una indipendenza rispetto alla temperatura, ma solo per la particolare lega eutettica al 17% di litio.

Pierini crea un fitting polinomiale di primo grado, riducendosi ad una equazione del tipo

$$\ln \frac{P_{H_2}}{X_H} = \frac{a_0 + a_1 X_H}{1 + b_1 X_H}$$

(1.13)

In particolare, viene specificato che  $a_0$  rappresenta il coefficiente di attività a diluizione infinita, quindi limita il valore di  $K_s$ , per cui si può trarre come conclusione una fattuale indipendenza dalla temperatura del metallo liquido.

Anche Fauvet indica una relazione di tipo Arrhenius (come Mas de les Valls) ma la ritiene inconsistente per tutto il range di temperatura analizzato per la lega eutettica e, ancora una volta, ci si limita ad indicare il valore puntuale della costante di Sieverts per la singola temperatura di 723 K.

Feuerstein riporta una relazione di tipo esponenziale (Arrhenius), in particolare

$$\ln S = 0,68 - 3622/T$$

(1.14)

In questo caso, la forma è leggermente diversa perché si incorpora nell'esponenziale la parte relativa all'energia di attivazione, ma la sostanza è la stessa. L'unità di misura è reperibile in Tabella 1.2.

Reiter, Aiello e Fukada forniscono una relazione della stessa tipologia, le prime due riportate correttamente da Mas de les Valls.

### 1.3.5 Dipendenza dalla percentuale di litio

Il concetto di lega “eutettica” di piombo-litio è stato oggetto di dibattito e presenta ancora un certo livello di incertezza. Come riporta Mas de les Valls, nel suo lavoro del 2008, la percentuale di litio (intesa come percentuale in frazione atomica) si aggira tra il 15,7 e il 17% del totale. Una lega, si definisce infatti “eutettica” quando la percentuale delle componenti è tale da permettere la loro solidificazione simultanea e permettono la permanenza dello stato liquido ad alla temperatura più bassa per quella miscela. [11]

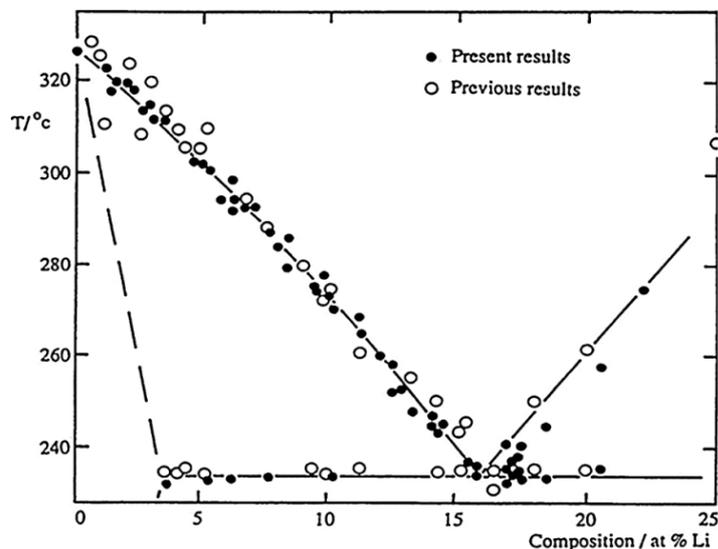


Figura 1.2 – Dettaglio eutettico del diagramma di stato PbLi in % Li [11]

Seppur piccola, questa variazione può essere causata, assieme alle altre differenze tra i test condotti, da discrepanze nei risultati finali.

Il litio, infatti, è altamente reattivo e molto propenso alla formazione di ossidi e altri composti chimici anche al semplice contatto con aria, acqua o altre impurità disciolte all'interno dei metalli di lega o nei materiali strutturali che compongono le apparecchiature di prova.

Questo viene confermato anche da Schumacher che nelle sue prove svolte nel 1990 ha rilevato, nelle capsule più esposte contenenti piombo-litio, una variazione percentuale di litio del 3% nell'arco di 60 giorni, rilevando come questo si fosse distaccato dalla lega ed avesse formato uno strato di ossido  $\text{Li}_2\text{O}$  sul pelo libero del metallo fuso.

Come dimostrano Chan e Veleckis nella loro ricerca della prima metà degli anni '80 (Figura 1.3) c'è una notevole differenza in termini di capacità di assorbire l'idrogeno all'interno della lega all'incrementare della percentuale di litio.

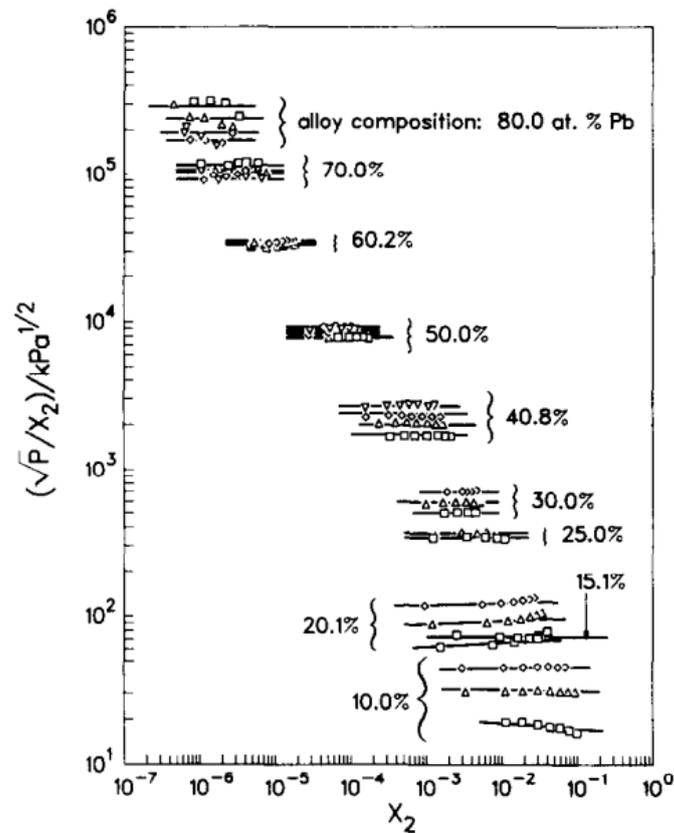


Figura 1.3 Diagrammi della solubilità (inverso) raggruppati per concentrazione di piombo [5]

Da un punto di vista teorico, la solubilità dell'idrogeno dovrebbe infatti aumentare al crescere della percentuale di litio nella lega

La gran parte degli studi condotti, utilizza una quantità di litio molto vicina al 17%.

Aiello, da questo punto di vista, è l'unico degli autori che nelle più recenti ricerche utilizza una percentuale di litio sotto il 16, in particolare dichiara 15,8% e, nonostante la percentuale sia la più bassa registrata, il valore della costante di Sieverts è comunque uno dei più alti che si ritrovano in letteratura e con la più alta variabilità, con la temperatura, della solubilità dell'idrogeno nella lega.

#### 1.4 Purezza e quantità degli elementi di lega utilizzata e trattamento

Un elemento che si pensa possa influenzare il valore della costante di Sieverts che emerge dagli esperimenti eseguiti negli ultimi anni è l'affidabilità della purezza dei campioni di metallo utilizzati nelle diverse apparecchiature da test.

Tutti le ricerche svolte, infatti, utilizzano piombo di alta purezza (oltre il 99,9%) ma il litio utilizzato ha un grado di purezza che varia dal 99,5 al 99,999%. C'è inoltre da aggiungere che nessuno dei ricercatori ha mai svolto (o almeno riportandolo) analisi di laboratorio per sincerarsi del grado di purezza ed affidabilità dei metalli provenienti dai vari fornitori, andando ad aggiungere un'ulteriore, seppur piccola, divergenza sulla distribuzione effettiva delle quantità percentuali di metallo utilizzate nelle varie ricerche. Uno dei motivi per cui non viene sempre analizzata la percentuale di purezza effettiva degli elementi di lega è che il litio non è rilevabile in molte delle tecniche di laboratorio comunemente utilizzate [12].

Altra fonte di impurità e differenze proviene tra i materiali usati per le capsule contenenti la lega di metallo fuso nel quale si sono svolti i test.

Aiello, infatti, risulta essere il primo ad utilizzare un crogiolo di tungsteno per contenere il metallo fuso, caratterizzato dal fatto che l'idrogeno ha un basso grado di solubilità all'interno di esso. L'utilizzo di materiali caratterizzati da un basso grado di assorbimento di idrogeno migliora l'accuratezza delle misure effettuate riducendo l'impatto delle catture di natura parassitica.

Reiter ha misurato la solubilità dell'idrogeno in LiPb liquido mediante un metodo di desorbimento. Il LiPb liquido (di cui non viene specificata la quantità) è stato inserito

all'interno di contenitori sottili di ferro Armco, ma non viene riportata né la temperatura raggiunta nella prima fusione della lega, né il tempo di riscaldamento, né l'atmosfera e il livello di umidità.

Fauvet ha anch'egli misurato la solubilità dell'idrogeno nella stessa lega mediante misurazioni dell'evoluzione del gas dopo irraggiamento neutronico. In questo lavoro, la quantità di lega necessaria per i test (19 kg) è stata preparata fondendo tre lingotti sotto gas inerte. I lingotti sono stati lavorati a secco per ottenere dimensioni convenienti e quindi sono stati raschiati fino a ottenere un aspetto metallico poco prima dell'introduzione nel contenitore della lega, per eliminare eventuali ossidi od impurità superficiali. È stata riportata la sottoposizione del contenitore della lega e della camera di desorbimento a rispettivamente 500 e 150 °C, per diverse decine di ore sottovuoto dinamico.

Pierini pone la lega metallica in un crogiolo di acciaio inossidabile, posto per 12 ore in un vuoto di  $10^{-6}$  hPa al fine di far desorbire elementi gassosi precedentemente assorbiti o adsorbiti dalle pareti del crogiolo ed aumentando la temperatura fino a non rilevare più una diminuzione di peso del campione, ma non specificando tempi e temperature della permanenza del campione.

Wu non specifica la quantità di lega utilizzata nei test e neanche di aver analizzato la composizione percentuale. In particolare, specifica di aver inserito separatamente gli elementi di lega in una capsula di ferro Armco sotto atmosfera di argon e di aver sigillato la capsula con una saldatura a fascio elettronico. Successivamente la capsula è stata posta in un tubo di quarzo che funge da camera da test. La capsula in ferro sigillata è stata mantenuta in alta temperatura (non meglio specificata) per 7-8 ore a pressione intorno ai  $10^{-8}$  hPa.

Feuerstein utilizza un campione di 4,6 kg circolante in un circuito chiuso opportunamente degassato per 35 ore a  $10^{-4}$  hPa. La lega metallica, riportano gli autori, è stata fusa e colata come lingotto in atmosfera inerte al fine di rimuovere le impurità prima di essere inserito nel circuito, ma sono assenti ulteriori dettagli e delucidazioni a riguardo.

Chan e Veleckis avendo indagato su diverse composizioni della lega, non entrano nel dettaglio quantitativo della lega usata, ma la capsula dal peso di 6-30g è stata posta in un tubo di reazione di quarzo opportunamente evacuato e riscaldato a circa 727 °C per 3 giorni per sottoporre il campione al vuoto. Il quarzo è un materiale che viene spesso utilizzato nelle prove sperimentali con l'idrogeno e i suoi isotopi, date la sua bassa solubilità e diffusività. Come si vedrà, è anche il materiale di riferimento per la camera da vuoto dell'impianto HyPer-QuarCh II.

Anche Schumacher e associati hanno misurato la solubilità dell'idrogeno in leghe LiPb liquide mediante assorbimento isoteramico. Gli autori hanno utilizzato circa 300 g della lega collocata in un recipiente in acciaio inossidabile rivestito di allumina precedentemente sottoposto a sottovuoto, quindi, hanno lasciato il campione in elio puro per 15-30 minuti riscaldandolo per garantire una distribuzione termica simile a quella delle condizioni di test, dato che l'elio e l'idrogeno hanno una conducibilità termica simile ma il primo non si solubilizza nel LiPb. L'allumina è un altro di quei materiali che previene efficacemente la diffusione dell'idrogeno nei suoi contenitori [13]. Una volta evacuato l'elio, hanno introdotto idrogeno alla pressione desiderata. Durante i loro test, la temperatura è stata variata tra 25 e 977 °C. Gli autori dichiarano che erano necessarie da 4 a 12 ore per stabilire l'equilibrio chimico a ciascuna temperatura.

Nelle ricerche di Aiello, il suo gruppo ha fuso la lega di piombo-litio in un crogiolo esterno prima di inviarla in un dispositivo per l'esperimento di solubilità dell'idrogeno. Il crogiolo è stato mantenuto a una temperatura superiore a quella del dispositivo di misurazione. Durante questa fase, l'apparato è stato riempito di gas argon ad alta purezza, per prevenire l'ingresso di aria dalle tenute e preservare l'apparato da ossidazione e contaminazione. Alla fine, il dispositivo è stato isolato dal crogiolo, chiudendo due valvole in serie, e il sistema di pompaggio di alto vuoto è stato avviato. Inoltre, gli autori hanno specificato che è stata utilizzata un singolo batch di piombo-litio nell'esperimento di circa 5,8 kg.

Infine, Katsuta ha misurato la solubilità di una piccola quantità della lega (10 g) riscaldato fino a 300 °C in vuoto per circa 2 ore, al fine di rimuovere le impurità gassose. L'esperimento si è successivamente svolto in un crogiolo di quarzo.

## 1.5 Misurazione della quantità di idrogeno assorbita

Gran parte degli autori spiegano che la misura della quantità di idrogeno disciolta nella lega fusa è ottenuta secondo una legge proporzionale tenendo traccia della pressione nella camera di test e dell'asintoto che essa raggiunge. Il procedimento non è sempre riportato in letteratura, ma assumendo che l'idrogeno si comporti da gas perfetto è semplice ricavarne il numero di moli mediante differenza prima e dopo i test.

Pierini, è in letteratura l'unico ad usare una "electrobalance" pesando direttamente il campione con l'idrogeno disciolto. Questa rappresenta una modalità di lettura della percentuale molto diversa dalle altre riportate. È specificato che questo metodo viene utilizzato non solo per la misura della quantità di idrogeno, ma anche in fase di degassaggio del campione per capire quando sono stati liberati tutti i composti volatili presenti nel metallo prima della prova.

Altri autori, come Fukada e Feuerstein tengono invece traccia della variazione di concentrazione nei gas desorbiti dalle leghe metalliche utilizzando dei gascromatografi.

## 2 Hyperquarch II

### 2.1 Introduzione

Alcune delle tecnologie per la produzione e gestione del trizio, come TBM su ITER e Breeding Blanket WCLL sul reattore europeo DEMO, hanno come problema cruciale la misura corretta ed affidabile della quantità di trizio contenuta nella lega eutettica di piombo-litio (LiPb 15,7 % Li), nonché la sua estrazione, l'assorbimento e la permeazione nelle strutture portanti, nel liquido di raffreddamento e nell'ambiente esterno.

A tal proposito, uno dei problemi chiave è proprio la determinazione della quantità di idrogeno e dei suoi isotopi ( $Q=H, D, T$ ) nella lega LiPb, attraverso lo studio della costante di Sieverts.

Nel C.R. ENEA di Brasimone, in collaborazione con il Politecnico di Torino, sono stati sviluppati e studiati diversi sensori a permeazione per isotopi dell'idrogeno (HPS: Hydrogen Permeation Sensor) allo scopo di poter misurare in tempo reale ed in modo affidabile le percentuali di  $Q$  in fasi liquide o gassose.

Tuttavia, a causa della bassa solubilità di  $Q$  nella lega LiPb le misure della costante di Sieverts sono spesso difficoltose ed i dati in letteratura non sono sempre coerenti, soprattutto a causa delle diverse metodologie utilizzate per la sua determinazione. Al fine di soddisfare la necessità di un dispositivo su scala di laboratorio per la qualificazione per misurare la costante di Sieverts con le tecniche di adsorbimento e desorbimento, è stato effettuato un aggiornamento del dispositivo sperimentale HyPer-QuarCh (Hydrogen Permeation Quartz Chamber). In particolare, rispetto alla versione precedente, HyPer-QuarCh II è stato progettato per consentire test sia alle condizioni di pressione parziale di ITER che di DEMO (1-10 Pa e 100-1000 Pa rispettivamente), in un intervallo di temperatura da 300°C a 550°C, e per misurare la costante di Sieverts sia in assorbimento che in desorbimento. L'impianto aggiornato comprende una camera di quarzo con connessioni vetro-metallo, un volume di riempimento interno in quarzo, un crogiolo in tungsteno, un sistema di riscaldamento esterno ad infrarossi e connessioni speciali che possono operare a temperature elevate.

## 2.2 Schema e composizione

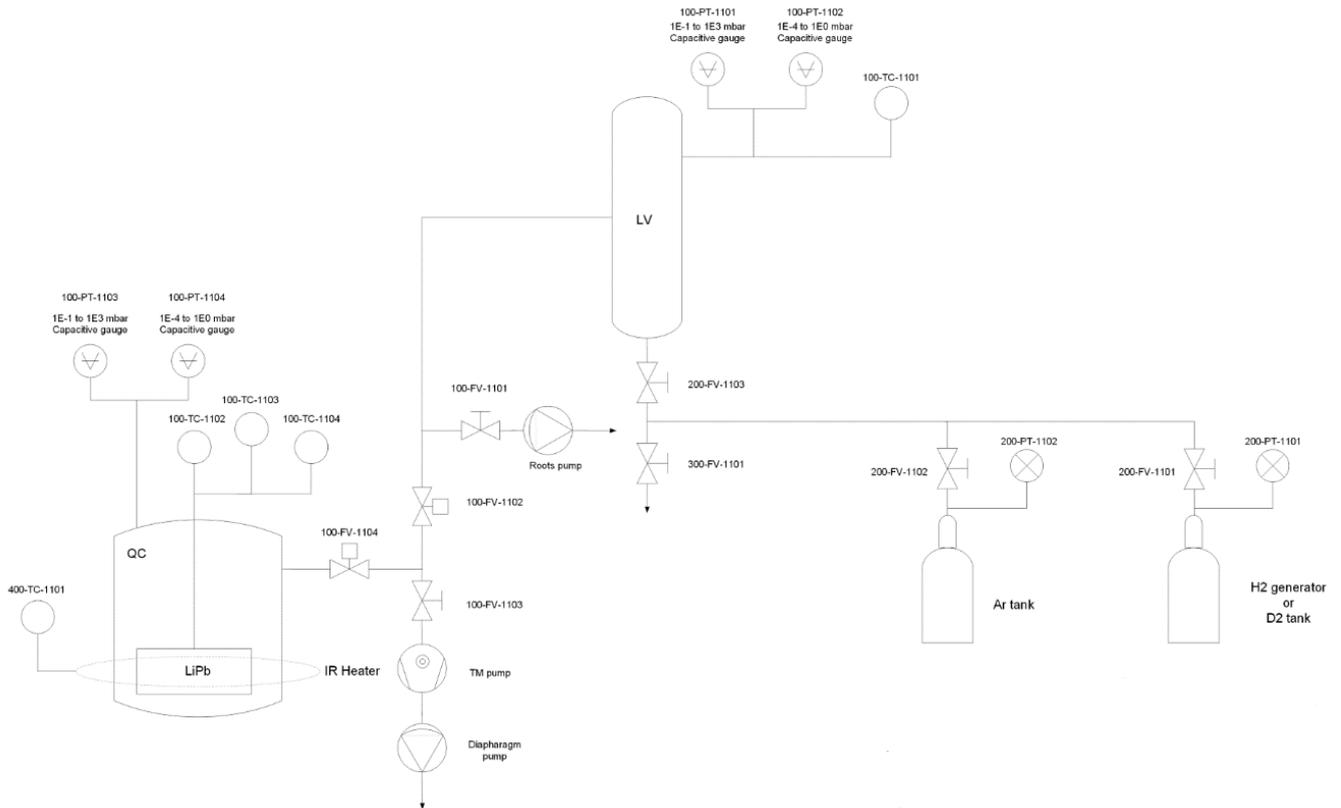


Figura 2.1 – Process Flow Diagram di HyPer-QuarCh II

HyPer-QuarCh II, nel corso degli anni, ha subito diverse variazioni nella sua struttura.

Nella sua versione più attuale ed aggiornata, è composta da una campana, denominata “camera di permeazione”, un volume di lancio per il preriscaldamento della miscela di gas da iniettare nella campana, una pompa roots a secco e una turbopompa molecolare, un sistema di tubazione e valvole per unire e, all’occorrenza, disaccoppiare i vari ambienti di interesse, sensoristica di controllo di varia natura.

### 2.2.1 Volume di test e gruppo di pompaggio

La camera da test è composta da due emisferi, quello inferiore in quarzo e quello superiore in pyrex. La scelta di questi due materiali è dovuta alla bassa solubilità dell'idrogeno e dei suoi isotopi all'interno di essi. In particolare, la campana superiore è in pyrex per una migliore lavorabilità nelle parti di aggancio e tenuta dei sensori. Nelle ultime campagne sperimentali, la tenuta tra queste due parti è effettuata con una guarnizione in indio, caratterizzato da un elevato coefficiente di aderenza, e due corone metalliche che, una volta bullonate, garantiscono la giusta pressione e tengono la camera serrata.

Lo scopo di questo componente è quello di contenere il crogiolo in tungsteno in cui si fonde la lega LiPb al fine di valutarne le proprietà di assorbimento dell'idrogeno e dei suoi isotopi.

Nella parte inferiore della campana, in prossimità del supporto che la mantiene verticale, è presente una lampada a infrarossi che permette di riscaldare la lega metallica ed è capace di raggiungere temperature fino a 550°C.

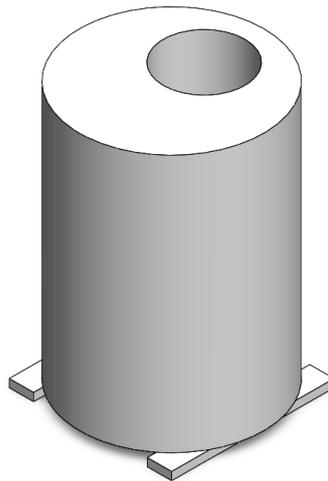
L'emisfero superiore in pyrex presenta tre prolungamenti, al cui apice è presente un accoppiamento vetro-metallo che garantisce la tenuta del vuoto pompato negli alloggiamenti per la strumentazione e relativi gruppi di regolazione.

All'interno della campana viene anche posizionato un volume di riempimento cilindrico (Figura 2.2), anch'esso in quarzo (per lo stesso motivo descritto precedentemente) per limitare il "volume morto" all'interno della campana, non utile al fine della misurazione della costante di Sieverts. Le dimensioni caratteristiche in gioco sono state calcolate mediante il software di modellazione CAD utilizzato per progettare camera e cilindro di riempimento e sono riportate in Tabella 2.2.

È presente un foro passante per consentire il passaggio dei sensori per il controllo della temperatura dal manicotto superiore al crogiolo, posizionato sotto il volume di riempimento. Per poter posizionare il cilindro di quarzo stabilmente sul crogiolo in tungsteno, si usano due strisce di quarzo alte 0,5 cm.

Con questo accorgimento è possibile ridurre il volume interno della camera da test.

Per ridurre il volume interno della camera, è stato inserito un cilindro di riempimento di quarzo di 16 cm x 11,3 cm (altezza x diametro), dotato di un foro passante per consentire il passaggio del sensore, sopra il crogiolo e a una distanza di due strisce di quarzo alte 0,5 cm da esso. In questo modo, il volume interno è stato ridotto del 44% grazie all'adozione del cilindro di riempimento



*Figura 2.2 - Cilindro di riempimento*

La determinazione esatta dei volumi è cruciale, poiché la fase gassosa disponibile permetterà, misurandone la pressione, di calcolare il quantitativo di idrogeno presente all'interno della camera e il volume della zona occupata dal gas figura direttamente nelle equazioni di calcolo della costante di Sieverts.

Potendo conoscere in ogni momento la pressione, è possibile valutare quante moli di gas sono presenti all'inizio e alla fine di ogni prova e quindi avere una stima di quanto ne è disciolto nella fase liquida.

Il compartimento di lancio è stato progettato per riscaldare la combinazione argon/idrogeno o deuterio fino a 550°C prima dell'introduzione nella sezione di prova. È costituito da un cilindro in acciaio inossidabile AISI 316 alto 505 mm e con diametro esterno di 84 mm. Questo si connette alla linea di servizio del gas per il preriscaldamento della miscela gassosa e ha tre aperture aggiuntive per ospitare la

strumentazione e i collegamenti al sistema di pompaggio sottovuoto e alla camera di permeazione. La strumentazione è posizionata all'interno di una flangia DN 40 CF che include una termocoppia interna per la misura della temperatura del gas, un trasduttore di pressione a gamma completa (200-PT-1101) e il collegamento al rivelatore di perdite di elio per eseguire i test di tenuta.

Il sistema di pompaggio è composto da una pompa a lobi (200-1101) che genera un vuoto grossolano per poter poi raggiungere il livello di vuoto necessario grazie alla pompa turbomolecolare.

La presenza di due pompe diverse è dovuta a diversi motivi, poiché sono differenti le funzioni delle due pompe e delle loro condizioni operative, in particolare:

- La pompa a lobi lavora a secco e permette di raggiungere pressioni minime nell'ordine dei  $10^{-2}$  hPa estraendo aria e gas ad una velocità molto elevata. In questo modo, viene garantito un rapido svuotamento del volume gassoso all'interno della camera, caratteristica molto importante nelle prove in desorbimento che verranno illustrate più avanti. Un altro uso è quello di "preparare" l'ambiente ad una pressione adatta all'utilizzo della pompa turbomolecolare, che, da sola, non riuscirebbe a svuotare dai gas e depressurizzare l'intero circuito. La scelta della pompa a lobi è stata effettuata a causa della sua assenza di parti rotanti lubrificate, prevenendo così possibili contaminazioni da olio nell'impianto.
- La pompa turbomolecolare raggiunge una pressione nell'ordine dei  $10^{-6}$  hPa (ed anche più bassa) portando quindi condizioni ideali allo svolgimento della prova. È importante ricordare che questa pompa non è adatta a salti di pressione troppo elevati, quindi, bisogna prestare attenzione in fase di apertura o chiusura delle valvole e controllare che il range di pressione sia adatto a non danneggiare la turbina o i meccanismi interni.

Questo sistema di pompaggio può essere interrotto tramite la valvola a soffiato sigillato 200-FV-1101. Sono installate due valvole, denominate 200-FV-1102 e 200-FV-1103, rispettivamente a monte e a valle del tubo flessibile corrugato che collega il

compartimento di lancio e la camera di quarzo, al fine di intercettare il compartimento di lancio e la sezione di prova e poter isolare i volumi desiderati indipendentemente.

Uno dei manicotti è collegato a una flangia DN 40 CF che ospita la strumentazione per la camera, composta da due trasduttori di pressione capacitivi (200-PT-1102 e 200-PT-1103) e una termocoppia per monitorare la temperatura nella parte superiore della camera e nelle vicinanze della tenuta. All'interno della camera di permeazione, è posizionato un crogiolo di tungsteno contenente il LiPb. La rappresentazione CAD del compartimento di lancio/sezione di prova è mostrata in Figura 2.3



*Figura 2.3 – Componenti sezione di test e gruppo di pompaggio*

*Sottosistema 200, volume di lancio e sezione di test. 1: Pompa Roots. 2: Pompa turbomolecolare. 3: Valvola a soffietto. 4: Trasduttore di pressione full range. 5: Volume di lancio. 6: Valvola a soffietto. 7: Valvola a saracinesca. 8-9: Trasduttori di pressione capacitivi. 10: Sezione di test.*

Il crogiolo di tungsteno è riscaldato da un collare a infrarossi da 500 W realizzato in quarzo con uno schermo dorato per guidare la radiazione elettromagnetica. Il collare è posizionato all'esterno della camera di quarzo, che è quasi completamente trasparente alla radiazione elettromagnetica, consentendo il raggiungimento delle temperature desiderate all'interno della camera da test.

La procedura per il riempimento del LiPb nel crogiolo di tungsteno è eseguita in una capsula dedicata in acciaio inossidabile per minimizzare la presenza di impurità nella fusione. Il corretto quantitativo di LiPb (239 cm<sup>3</sup>) viene in prima battuta levigato con carta abrasiva per rimuovere lo strato più superficiale di ossido fino ad ottenere un colore metallico e brillante tipico della lega metallica. Successivamente, si piazzano i lingotti puliti nel crogiolo di tungsteno (alto 4,5 cm e diametro 10 cm), anch'esso posizionato all'interno della capsula ed il tutto viene sigillato. La parte superiore della capsula in acciaio presenta diverse aperture per l'aggancio del sistema di pompaggio del vuoto, per le linee di adduzione di gas inerte e inserimento delle termocoppie di tipo K per monitorare la temperatura del LiPb. Il contenitore sigillato, viene quindi liberato dall'aria e si annega l'atmosfera interna con argon ad alta purezza (>99,999%) fino ad una pressione di 0,2-0,3 bar.

Per ridurre i contaminanti atmosferici (umidità, ossigeno, CO<sub>2</sub>) durante la procedura di fusione nella capsula, si eseguono quattro cicli alternati di vuoto con iniezione di gas argon. Successivamente, si genera vuoto a 130°C e poi a 180°C rispettivamente per 1 giorno ciascuno. Infine, il LiPb viene sigillato nuovamente sotto pressione di argon (0,2-0,3 bar) e portato a circa 300°C per consentire una completa fusione. Il raffreddamento del LiPb si effettua sotto pressione di argon. I principali componenti e la strumentazione sono elencati nella Tabella 2.1[14]

<b>ID</b>	<b>Elemento</b>	<b>Pressione operativa [hPa]</b>
200-1101	Pompa roots	$\leq 10^{-2}$
200-1102	Pompa turbomolecolare	$\leq 10^{-9}$
200-FV-1101	Valvola a soffiutto	-
200-PT-1101	Trasduttore di pressione full range	$5 \cdot 10^{-9} - 1000$
200-FV-1102	Valvola a soffiutto	<i>fino a</i> $10^{-9}$
200-FV-1103	Valvola a saracinesca	<i>fino a</i> $10^{-7}$
200-PT-1102	Trasduttore di pressione capacitivo	0,01 – 110
200-PT-1103	Trasduttore di pressione capacitivo	$10^{-4} - 1,1$
200-TT-1101/07	Termocoppia tipo K	—

Tabella 2.1 - Componenti e strumentazione sezione di test

<b>Elemento</b>	<b>Volume [m<sup>3</sup>]</b>
Cilindro di riempimento in quarzo	$1.305 \times 10^{-3}$
Crogiolo in tungsten0	$5.796 \times 10^{-5}$
Volume LiPb (400°C)	$2.259 \times 10^{-4}$
Controcrogiolo in quarzo	$7.314 \times 10^{-5}$
Camera inferiore in quarzo	$4.683 \times 10^{-3}$
Camera superiore in pyrex	$2.700 \times 10^{-3}$
Raccordo DN16	$2.131 \times 10^{-5}$
Sensori di pressione	$7.200 \times 10^{-6}$
Manipolatore verticale sensori	$4.763 \times 10^{-5}$
Volume del gas	$5.797 \times 10^{-3}$

Tabella 2.2 – Dimensioni e volumi camera di permeazione e volume di riempimento

## 2.2.2 Linea del sensore a permeazione

I sensori su HyPer-QuarCh II rappresentano una densa rete di cablaggi e trasduttori che, con le opportune schede d'acquisizione, gestiscono, controllano e permettono di visualizzare le principali temperature e pressioni coinvolte all'interno dei processi di test.

Il sensore sicuramente più rilevante è composto da un elemento a permeazione per isotopi dell'idrogeno a forma elicoidale 100-QE-1101 (HPS) realizzato in ferro- $\alpha$  puro al 99,5% (struttura cristallina cubica a corpo centrato), e da tutte le connessioni e strumentazioni fino al sistema di pompaggio del vuoto. Il sensore è stato congiunto a un tubo da 1/8 di pollice tramite la tecnica di saldatura GTAW (Gas Tungsten Arc Welding) e sottoposto a una verifica di tenuta.

Il sensore a permeazione è uno strumento che permette la misurazione della quantità di idrogeno all'interno della soluzione metallica. È costituito da un cilindro cavo con un'estremità chiusa avvolto in forma elicoidale, dove all'altro capo si trova l'aggancio col sistema di pompaggio che ne causa una forte depressione interna. Questa differenza di pressione con l'ambiente esterno al sensore causa la migrazione dei piccoli atomi di idrogeno dalla soluzione metallica all'interno del sensore permeando attraverso le sue pareti, lasciando ovviamente fuori da esse la fase liquida. Misurando la variazione di pressione all'interno della cavità del sensore, si può capire quanto idrogeno si trova all'interno della soluzione [14].

Successivamente, il sensore è stato collegato attraverso un tubo da 1/4 di pollice a un manipolatore a tre assi con una corsa di 50 mm per consentire il movimento dentro e fuori dal LiPb. L'utilizzo di questo manipolatore ha una duplice funzione:

- la prima è quella di poter inserire il sensore, poiché il LiPb viene inserito prima delle prove in uno stato solido, tale da non permettere l'affondo del sensore al suo interno;
- la seconda è quella di poter regolare il sensore a diverse profondità del crogiolo di tungsteno che contiene la lega metallica o, eventualmente, sollevarlo totalmente per escluderne l'uso.

Una termocoppia (100-TT-1101) viene utilizzata per monitorare la temperatura delle pareti del sensore e del LiPb quando il sensore è immerso. Un trasduttore di pressione capacitivo ad alta precisione ( $\pm 0,15\%$  sul valore misurato) (100-PT-1102) è stato installato prima della valvola di intercettazione a ghigliottina 100-FV-1102 ed è in grado di leggere la pressione dovuta alla permeazione degli isotopi dell'idrogeno all'interno della cavità del sensore nell'intervallo da 0,01 a 110 hPa.

Il resto della linea prevede anche l'eventuale utilizzo di uno spettrometro di massa a quadrupolo (100-UR-1101) in grado di leggere la concentrazione del gas nell'intervallo da 1 a 50 amu utilizzando un rivelatore Faraday/CSEM e un trasduttore capacitivo 100-PT-1101 che opera nell'intervallo tra  $1 \cdot 10^{-5}$  e 110 hPa. La linea del sensore viene mantenuta al di sotto di  $10^{-5}$  hPa al fine di consentire il corretto funzionamento dello spettrometro di massa. Lo spettrometro di massa a quadrupolo e il trasduttore di pressione possono essere isolati mediante una valvola elettro-pneumatica (100-FV-1101) dalla stazione di pompaggio 100-1101. Tale gruppo di pompaggio è costituito da una pompa a diaframma e una pompa turbomolecolare integrate in una stazione di pompaggio unificata. Un elenco dettagliato dei componenti è fornito nella Tabella 2.3. Una rappresentazione CAD 3D della linea del sensore è presentata nella Figura 2.4

<b>ID</b>	<b>Elemento</b>	<b>Pressione operativa [hPa]</b>
100-1101	Stazione di pompaggio	$\leq 10^{-7}$
100-FV-1101	Valvola elettropneumatica	$10^{-8} - 2000$
100-PT-1101	Trasduttore di pressione capacitivo	$10^{-5} - 0,11$
100-UR-1101	Spettrometro di massa Faraday/SEM	$\leq 10^{-5}$
100-FV-1102	Valvola a saracinesca	$10^{-7} - 1000$
100-PT-1102	Trasduttore di pressione capacitivo	0,01 – 110
100-TT-1101	Termocoppia tipo K	–
100-QE-1101	Sensore a permeazione H-isotopo	0,1 – 100

*Tabella 2.3 – Elenco dei componenti della linea del sensore a permeazione*

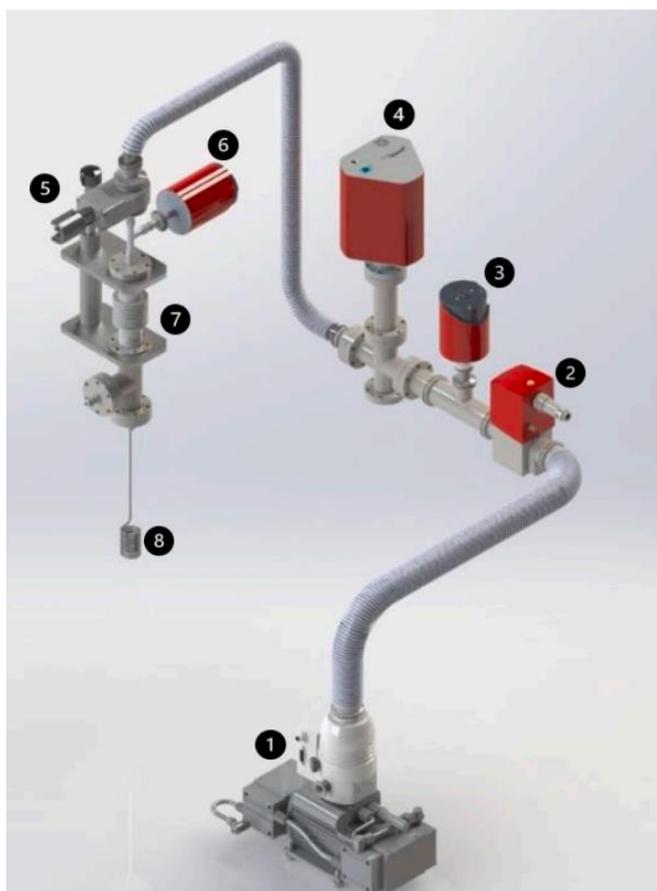


Figura 2.4 – CAD della linea del sensore a permeazione

Sottosistema 100, linea del sensore a permeazione. 1: Stazione di pompaggio turbomolecolare/diaframma. 2: Valvola elettropneumatica. 3: Trasduttore di pressione capacitivo. 4: Spettrometro di massa a quadrupolo. 5: Valvola a saracinesca. 6: Trasduttore di pressione capacitivo. 7: Manipolatore verticale sensoristica. 8: Sensore a permeazione per H-isotopi

### 2.2.3 Linee di adduzione del gas

Le linee del gas 300, 400, 600 sono destinate all'alimentazione della miscela Ar-H<sub>2</sub> (da un serbatoio tarato, con il 2,99% di H<sub>2</sub>), del gas D<sub>2</sub> e del gas He nel sistema. Due regolatori di flusso in massa, 400-FIC-1101 e 400-FIC-1102, sono utilizzati rispettivamente per l'iniezione di Ar-H<sub>2</sub> o D<sub>2</sub> e He nel sistema. Anche l'iniezione del gas nel volume di lancio è controllata attraverso una valvola dosatrice di gas millimetrica al fine di avere un doppio controllo sul gas ammesso.

La linea 500 è utilizzata per scaricare il gas nell'atmosfera tramite la valvola a sfera 500-FV-1101. Il diverso tipo di gas da iniettare nel volume di lancio e successivamente nella camera di quarzo può essere selezionato aprendo o chiudendo le valvole sigillate a soffietto 400-FV-1101 e 400-FV-1102. È stato installato un bypass prima del regolatore di flusso in massa 400-FIC-1101 al fine di fornire la miscela Ar-H<sub>2</sub> allo spettrometro di massa a scopo di taratura. La linea di taratura, 600, è dotata di una valvola a diaframma che la separa dalla linea del sensore.



*Figura 2.5 – Configurazione finale di assemblaggio di HyPer-QuarCh II*

Nella Figura 2.5 è mostrato l'assemblaggio completo di HyPer-QuarCh II. I principali parametri operativi del dispositivo sono riportati nella Tabella 2.4. È importante osservare che la massima temperatura raggiungibile (450°C) è limitata dalla massima

temperatura consentita per la tenuta a labbro delle connessioni CF (ConFlat) presenti nel volume di lancio.

<b>Parametri</b>	<b>Valore</b>	<b>Unità di misura</b>
Pressione parziale Q <sub>2</sub>	0,1-100	hPa
Temperatura operativa	300-550	°C
Concentrazione Q <sub>2</sub> (bombola calibrata)	2,99	Vol. %
Temperatura massima	650	°C
Pressione operativa massima nella sezione di test	1200	hPa

*Tabella 2.4 - Valori di riferimento per l'utilizzo di HyPer-QuarCh II*

## 2.3 Funzionamento generale



*Figura 2.6 – HyPer-QuarCh II in configurazione di utilizzo*

Tra le varie modalità di utilizzo di questo macchinario, quella di interesse per questa trattazione è sicuramente quella che sfrutta le condizioni di equilibrio tra le pressioni parziali.

Viene immessa una certa quantità di idrogeno (o un suo isotopo) all'interno della camera in presenza di LiPb fuso e si aspetta che la variazione di pressione misurata nella fase gassosa raggiunga un asintoto.

Il principio fondamentale utilizzato è quello descritto nella legge di Sieverts, dove si assume che in condizioni di equilibrio, la pressione parziale dell'idrogeno in fase gassosa e la pressione parziale dell'idrogeno disciolto nella fase liquida siano uguali.

$$p_Q = p_{Q_2}$$

(2.1)

dove  $p_{Q_2}$  è la pressione parziale dell'idrogeno in fase gassosa, biatomica, e  $p_Q$  è la pressione parziale dell'idrogeno monoatomico disciolto nella lega liquida. Il simbolo Q viene usato per riferirsi all'idrogeno in tutte le sue forme isotopiche.

Tenendo quindi traccia del variare della pressione all'interno della camera, nelle varie condizioni operative, è possibile calcolare la costante di Sieverts di interesse.

Si opera, quindi, il bilancio del numero di moli di idrogeno contenuti nella fase gassosa e liquida all'inizio e alla fine della prova:

$$n_{gas,0} + n_{LiPb,0} = n_{gas,end} + n_{LiPb,end}$$

(2.2)

Dove  $n_{gas,0}$  e  $n_{LiPb,0}$  sono le quantità in moli di idrogeno (o isotopi) all'interno della fase gassosa e liquida all'inizio della prova, mentre i corrispettivi  $n_{gas,end}$  e  $n_{LiPb,end}$  sono i quantitativi di idrogeno nelle stesse fasi alla fine della prova.

Una volta gettate queste basi teoriche, ci si trova di fronte ad un bivio operativo, essendo possibile procedere con i test in due modalità differenti: assorbimento e desorbimento.

### 2.3.1 Operazioni preliminari

In prima battuta, prima di ogni prova, bisogna assicurarsi che la camera di prova, così come il volume di riempimento, siano perfettamente puliti da polvere, ossidi e residui dalle prove precedenti.

Per sigillare le due metà della campana costituente il volume da test si usa un filo di indio di 3 millimetri di spessore, avendo cura di pulire bene con un detergente apposito le due superfici di interfaccia.

È molto importante, per far sì che la tenuta del vuoto che si andrà a creare nella camera sia di buona qualità, che il gasket in indio sia adagiato uniformemente senza spessori anomali che possono andare a compromettere una distribuzione delle tensioni non uniforme sul bordo della campana così da creare zone di minor aderenza tra le due parti (Figura 2.7).

Una volta allineate e chiuse le campane, si applica un serraggio composto da due corone metalliche, una per ogni metà della campana, tenute strette da 8 barre filettate.



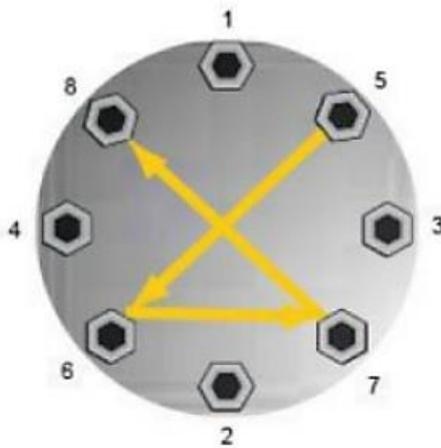
*Figura 2.7 – Dettaglio posizionamento filo di indio tra le due metà della campana*

Ogni corona metallica è dotata di intermezzi gommati da interporre tra la corona e la campana per evitare che il contatto tra due materiali duri, a causa delle dilatazioni termiche, possa danneggiare l'apparecchiatura.

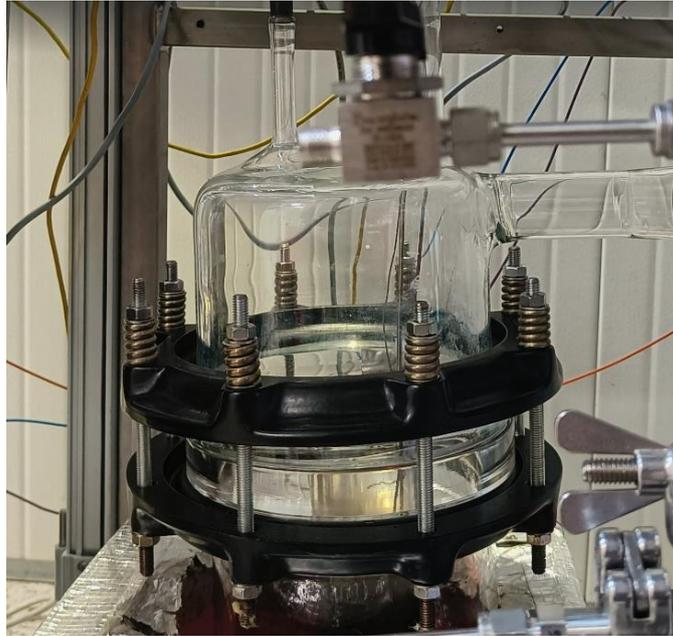
È anche importante che le viti che tengono uniti i serraggi siano strette seguendo un preciso schema, per favorire una corretta ed omogenea distribuzione delle tensioni circonferenziali applicate alla campana.

Il dettaglio delle corone di serraggio e dello schema di serraggio delle viti è riportato in

Figura 2.8 e Figura 2.9



*Figura 2.8 – Schema sequenza di serraggio delle viti per le corone di bloccaggio*



*Figura 2.9 – Dettaglio serraggio campana*

Ogni volta che il setup viene chiuso, vengono cambiate anche tutte le guarnizioni metalliche che uniscono i fasci tubieri. Si tratta di guarnizioni di rame, rivestite di argento nelle parti dove ci si aspetta la presenza di idrogeno per limitarne la permeazione.

Una volta completate le operazioni di assemblaggio della campana si prosegue con le operazioni di degassaggio.

Si tratta di un procedimento eccezionalmente importante:

quando le pareti del dispositivo sono esposte all'atmosfera o al gas idrogeno, questi ultimi rimangono "bloccati" nello strato più superficiale, potendo fungere da contaminanti per i test da eseguire. Tale processo prende il nome di adsorbimento e può essere seguito, specialmente per atomi piccoli come idrogeno o elio, dal fenomeno dell'assorbimento, tramite cui detti atomi penetrano nella massa del solido. [15]

Per questo motivo è importante procedere con uno o più cicli di degassaggio, che consistono nel mettere sottovuoto il sistema per richiamare il gas verso la superficie interna delle pareti della camera e riscaldare gli elementi resistivi al fine di accelerare i processi diffusivi delle particelle mediante l'aumento di temperatura.

A tal proposito, si richiama prima un vuoto grossolano utilizzando la roots pump e, successivamente, con la pompa turbomolecolare si richiama un vuoto nell'ordine dei  $10^{-6}$  hPa. A questo punto si comincia ad aumentare la temperatura in modo molto graduale e lasciando gli elementi riscaldanti e le pompe attive per diverse ore. Per ottenere un degassaggio di qualità, può essere necessario portare il sistema fino a  $400^{\circ}\text{C}$  e mantenerlo a quella temperatura nel range di pressione indicato anche per più di 24h.

Queste operazioni vanno eseguite sia in presenza che in assenza della lega metallica LiPb.

### 2.3.2 Prove in assorbimento

La prova in assorbimento si svolge a partire da condizioni in cui il sistema è totalmente degassato, il volume di lancio e la camera di test sono totalmente portati in temperatura e le pompe hanno già richiamato un grado di vuoto molto spinto all'interno di tutto il sistema.

A questo punto, si immette una quantità controllata di idrogeno nel volume di lancio attivando la linea di alimentazione del gas.

Bisogna tenere bene presente che è importante, in questa fase, tenere chiusa la valvola a ghigliottina che disaccoppia la linea del gas da quella della camera di test, per evitare che l'idrogeno si introduca all'interno della camera prima dell'inizio della prova.

L'idrogeno immesso nella sezione di preriscaldamento, grazie all'inerzia termica del volume di lancio, aumenterà molto velocemente di temperatura e a questo punto si può aprire la valvola che mette in collegamento il volume di lancio e quello di test.

Quasi istantaneamente, l'idrogeno defluisce, stabilendo un nuovo equilibrio di pressioni e sarà possibile disaccoppiare nuovamente i due ambienti. In questo momento, si considera l'inizio del test.

Nelle condizioni iniziali, quindi, avremo una fase gassosa ricca di idrogeno e una fase liquida dove, a meno di impurità, non sono presenti gas di alcun tipo.

Si ha, quindi che

$$n_{LiPb,0} = 0 \tag{2.3}$$

per cui, l'equazione di bilancio di moli, all'inizio sarà

$$n_{gas,0} + 0 = n_{gas,end} + n_{LiPb,end} \tag{2.4}$$

Bisogna ora tenere presente che le moli di gas inserite all'interno della camera di test sono calcolabili semplicemente attraverso la legge dei gas perfetti, potendo tenere traccia della temperatura e della pressione nel sistema.

$$n_{gas,0} = 2 \frac{p_0 V}{RT} \tag{2.5}$$

Dove  $p_0$  è la pressione misurata all'inizio del test,  $R$  è la costante dei gas,  $T$  la temperatura e  $V$  il volume della camera di test.

Si è moltiplicato il tutto per un fattore 2 poiché nel bilancio di moli si considera il numero di atomi di idrogeno. Nel caso della legge dei gas perfetti, si calcolano il numero di moli di  $H_2$  quindi idrogeno in forma molecolare, composto da due atomi. Quando questa molecola andrà a disciogliersi all'interno della lega metallica, lo farà in forma di gas monoatomico e dal momento in cui la sua concentrazione viene calcolata mediante costante di Sieverts proprio su questa base, è sicuramente più agevole ai fini del calcolo, operare fin dall'inizio un conteggio del numero di moli di atomi di idrogeno.

A questo punto, durante l'arco di diverse ore, l'idrogeno comincerà ad assorbirsi all'interno della lega LiPb, fino a stabilire un equilibrio delle pressioni parziali tra la fase gassosa e quella disciolta nel metallo liquido.

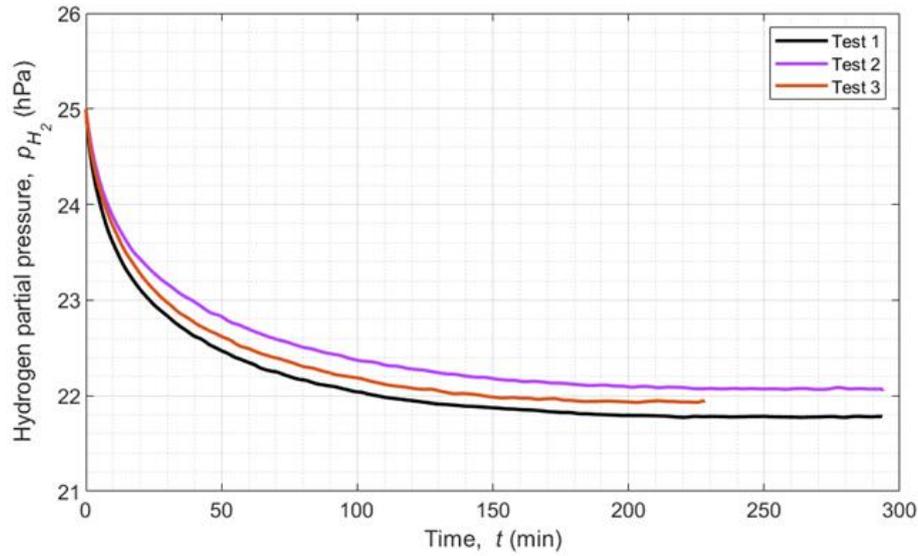


Figura 2.10 - Grafico qualitativo della variazione della pressione nel tempo in modalità assorbimento nelle prove del 2021 [16]

Dal punto di vista qualitativo, com'è possibile notare in Figura 2.10, si arriva ad un andamento asintotico della pressione dopo un certo lasso di tempo.

È possibile, quindi ricalcolare il numero di moli di idrogeno gassoso residuo nella camera come

$$n_{gas,end} = 2 \frac{p_{end} V}{RT} \quad (2.6)$$

dove  $p_{end}$  è proprio il valore asintotico di pressione raggiunta.

A questo punto, ipotizzando che siano trascurabili perdite e parti di idrogeno diffuse nelle pareti del macchinario, è possibile esplicitare la relazione di Sieverts, dove vale:

$$K_s = \frac{C}{\sqrt{p_{end}}} \quad (2.7)$$

dove ci si riferisce alla concentrazione  $C$  come rapporto tra numero di moli di disciolte e volume di LiPb che si sta utilizzando. In particolare, date le ipotesi di cui sopra, il numero di moli disciolte è proprio uguale alla differenza delle moli di idrogeno gassoso prima e dopo la prova

$$C = \frac{n_{diss}}{V_{LiPb}} = \frac{2(n_{start} - n_{end})}{V_{LiPb}}$$

(2.8)

Esplicitando, infine, la relazione di Sieverts all'interno del bilancio di moli ed isolando il termine  $K_s$  di interesse, si ricava

$$K_{s,abs} = \left( \frac{(p_0 - p_{end})V_{gas}}{RT} \right) \frac{2}{V_{LiPb}\sqrt{p_{end}}}$$

(2.9)

È importante tenere presente l'importanza del mantenere costante la temperatura durante l'esecuzione di tutta la prova.

Le prove in assorbimento, il cui grafico è mostrato in Figura 2.10 sono eseguite nelle condizioni operative elencate nella Tabella 2.5

	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Pressione di inizio (hPa)</b>	<b>Pressione di equilibrio (hPa)</b>
<b>Test 1</b>	300	25,00	21,78
<b>Test 2</b>	300	25,00	22,07
<b>Test 3</b>	300	25,00	21,95

*Tabella 2.5 - Pressioni e temperatura delle prove eseguite nella campagna del 2021 [16]*

### 2.3.3 Prove in desorbimento

In questo genere di prova, ci sono delle differenze sostanziali rispetto a quanto descritto per quelle di assorbimento.

Qui, infatti, si parte dalla condizione in cui si è già raggiunto un equilibrio tra pressioni parziali alla fine dei test in assorbimento, quindi, è già disciolta una certa quantità di idrogeno all'interno del LiPb.

La quantità di idrogeno disciolta nella fase liquida all'inizio della prova sarà

$$n_{LiPb,0} = K_{s,des}\sqrt{P_0} \quad (2.10)$$

Quando si ritiene opportuno cominciare la prova, si estrae velocemente l'idrogeno residuo in fase gassosa dalla prova precedente in assorbimento, utilizzando la pompa roots. È importante che questa fase sia effettuata il più velocemente possibile in maniera da non rimuovere alcun atomo che desorbe dal LiPb mentre viene creato il vuoto, minimizzando l'impatto sulla misura successiva.

Non sarà presente, con buona approssimazione, alcun idrogeno all'interno della fase gassosa all'inizio della prova

$$n_{gas,0} = 0 \quad (2.11)$$

L'idrogeno disciolto, a questo punto, comincerà a fuoriuscire dalla fase liquida e, contrariamente a quanto accade nelle prove in assorbimento, determinerà un innalzamento della pressione all'interno della camera di prova. Una volta raggiunto l'equilibrio delle pressioni parziali, varrà

$$n_{gas,end} = 2 \frac{p_{end}V}{RT} \quad (2.12)$$

mentre la quantità di idrogeno ancora disciolta nella lega metallica sarà pari a

$$\frac{n_{LiPb,end}}{V_{LiPb}} = K_{s,des}\sqrt{p_{end}}$$

(2.13)

Sostituendo tutto quanto elencato all'interno del bilancio di numero i moli si ottiene

$$0 + n_{LiPb,0} = K_{s,des}\sqrt{p_0}V_{LiPb} = \frac{2p_{end}V}{RT} + K_{s,des}\sqrt{p_{end}}V_{LiPb}$$

(2.14)

ed isolando il termine relativo alla costante di Sieverts

$$K_{s,des} = \frac{2}{RT} \frac{V}{V_{LiPb}} \frac{p_{end}}{\sqrt{p_0} - \sqrt{p_{end}}}$$

(2.15)

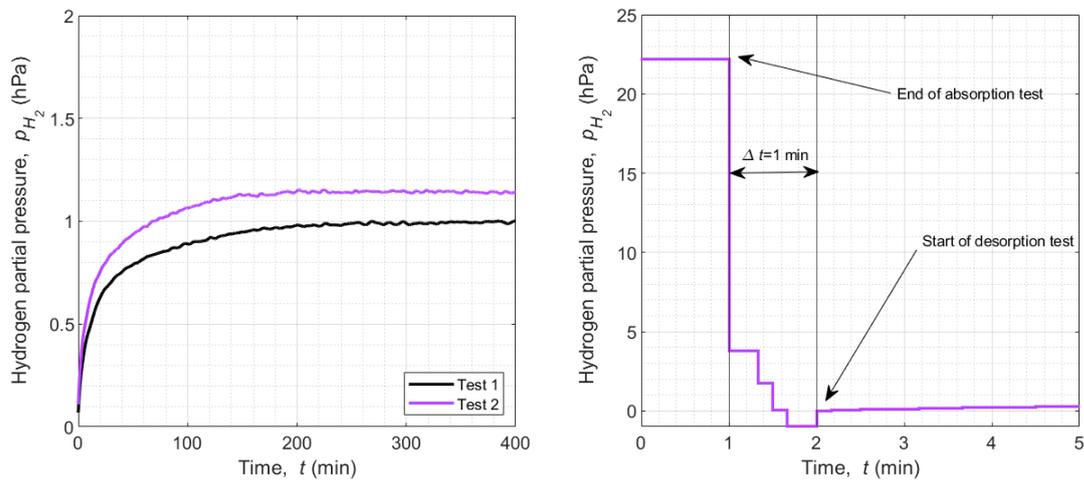


Figura 2.11- A sinistra grafico di innalzamento delle pressioni nel volume di test, a destra time delay tra la fine dei test in assorbimento e l'inizio di quelli in desorbimento. Test 1-2 [16]

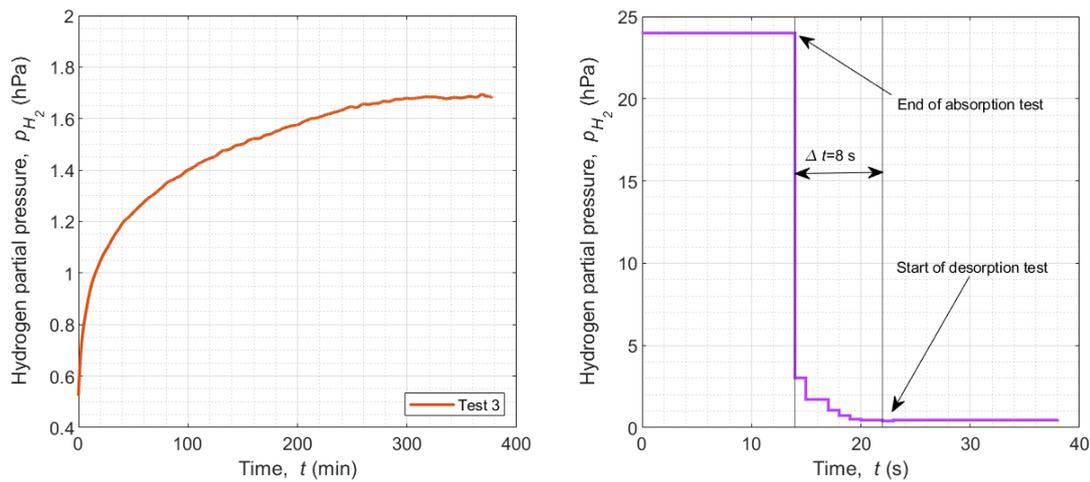


Figura 2.12 - A sinistra grafico di innalzamento della pressione nel volume di test, a destra time delay tra la fine del test in assorbimento e l'inizio di quello in desorbimento. Test 3 [16]

È cruciale, in questa tipologia di test, la velocità di estrazione dell'idrogeno residuo nella fase gassosa.

Le Figura 2.11 e Figura 2.12 offrono un'ottima dimostrazione del concetto:

in questa triade di test svolti nel 2021 si possono separare le prove 1 e 2 dalla 3. La differenza risiede proprio nella velocità di estrazione del gas nella camera di test. Nei primi due, infatti, si è usata una stazione di pompaggio integrata a membrana/turbomolecolare analoga a 100-1101.

In questa configurazione, la pompa impiega un certo tempo per avviarsi, causando un ritardo di 1 minuto tra la fine del test di assorbimento e l'inizio del test di desorbimento, come mostrato nella Figura 2.11 a destra.

Durante questo tempo, una quantità importante di idrogeno solubilizzato nei primi strati di LiPb viene pompata fuori, e ciò ha un forte impatto sulla pressione di equilibrio finale, poiché la derivata della pressione nei primi istanti della transizione aumenta rapidamente.

Una corretta misurazione della costante di Sieverts dovrebbe ridurre il più possibile il tempo tra assorbimento e desorbimento dell'idrogeno solubilizzato. Per fare ciò, il

sistema di pompaggio a membrana/turbomolecolare installato è stato sostituito con una pompa roots Pfeiffer ACP 15 (nella configurazione precedente della struttura era adottata come pompa di supporto per la pompa turbomolecolare).

Facendo ciò, il tempo è stato ridotto a pochi secondi. Il test di desorbimento con la configurazione ottimizzata è mostrato nella Figura 2.12: a sinistra, l'incremento di pressione nella camera di quarzo e a destra è possibile osservare che il ritardo è stato ridotto a 8 secondi.

Il risultato è che, per quanto riguarda le prime due prove, non è possibile valutare correttamente la costante di Sieverts poiché la pressione finale di equilibrio è fortemente sottostimata.

Uno schema delle condizioni operative nei test in desorbimento è riportato in Tabella 2.6.

	<b>Temperature [°C]</b>	<b>P<sub>start</sub> [hPa]</b>	<b>P<sub>end</sub> [hPa]</b>
<b>Test 1a</b>	300	21,78	1,147
<b>Test 2a</b>	300	22,07	1,154
<b>Test 3a</b>	300	21,95	1,694

*Tabella 2.6 – Esempio di condizioni operative d'utilizzo*

#### 2.3.4 Dynamic Set e parametri di prova

Il sistema di controllo di HyPer-QuarCh II si basa su diversi controlli PID opportunamente tarati.

Nella schermata di controllo in Figura 2.13 sono visibili i vari componenti relativi alla linea di adduzione del gas, al gruppo di pompaggio e a quella di sensoristica.

In tutti i riquadri, sui relativi strumenti di misura, sono riportati le grandezze rilevate dai trasduttori, sia di pressione che di temperatura.

In particolare, nella parte inferiore destra della schermata, appaiono dei riquadri relativi al controllo temperatura del volume di lancio e della campana di test. Il primo, essendo un fusto in acciaio, è posto in contatto diretto con un elemento riscaldante a corrente elettrica, mentre la camera in quarzo, a causa della sua fragilità, è riscaldata a distanza con la lampada ad infrarossi descritta in precedenza.

Entrambi gli elementi, a causa del loro spessore e materiale sono dotati di una certa inerzia termica, per cui, non c'è da aspettarsi una variazione di temperatura immediata quando quest'ultima viene comandata mediante il controller. La variazione della pressione all'interno dell'impianto, invece, è immediatamente visualizzabile sullo schermo, data la minore costante di tempo necessaria alla catena di misura per determinare cambiamenti nella pressione.

Per ognuno dei due riscaldatori, è possibile impostare la temperatura target che si vuole raggiungere, che il sistema percepirà come set, e il gradiente temporale. Settando la velocità con cui si vuole raggiungere una certa temperatura ( $^{\circ}\text{C}/\text{h}$ ) il controllo imposterà un set dinamico che permetterà di raggiungere più o meno velocemente la temperatura di set impostata, ma non è detto che le due temperature coincidano. Se, a titolo di esempio, la temperatura letta dalle termocoppie è di  $20^{\circ}\text{C}$  e impostassimo un set di  $30^{\circ}\text{C}$  con un incremento troppo elevato (es.  $1000^{\circ}\text{C}/\text{h}$ ) il controllo imposterebbe comunque i riscaldatori alla massima potenza, fino a che le termocoppie di lettura non segnalano il raggiungimento della temperatura di set. Impostare un aumento di temperatura troppo elevato presenta due svantaggi principali:

- Il primo è quello che il sistema è dotato, nei suoi elementi, di una forte inerzia termica. A causa di questo, anche se i riscaldatori sono impegnati alla massima potenza, c'è bisogno di un po' di tempo prima che il calore riesca a penetrare le pareti dei recipienti e raggiungere gli ambienti in cui sono inserite le termocoppie. Può eventualmente verificarsi, quindi, che le camere da riscaldare ricevano nelle pareti più calore di quello necessario a raggiungere il set di temperatura preposto, anche una volta che i riscaldatori vengano disattivati dal

controllo, facendo aumentare il valore di temperatura letto dalle termocoppie anche se gli elementi riscaldanti sono spenti e il set è stato raggiunto.

- Un secondo elemento importante è dato dal fatto che repentini e troppo elevati aumenti di temperatura possono danneggiare parti dell'apparecchiatura, in particolare la camera di quarzo, che a causa della sua estrema fragilità potrebbe subire stress termici critici tali da causarne la rottura.

È quindi fondamentale una corretta gestione della velocità con cui si raggiungono le temperature desiderate, nella camera da test come nel volume di lancio del gas.

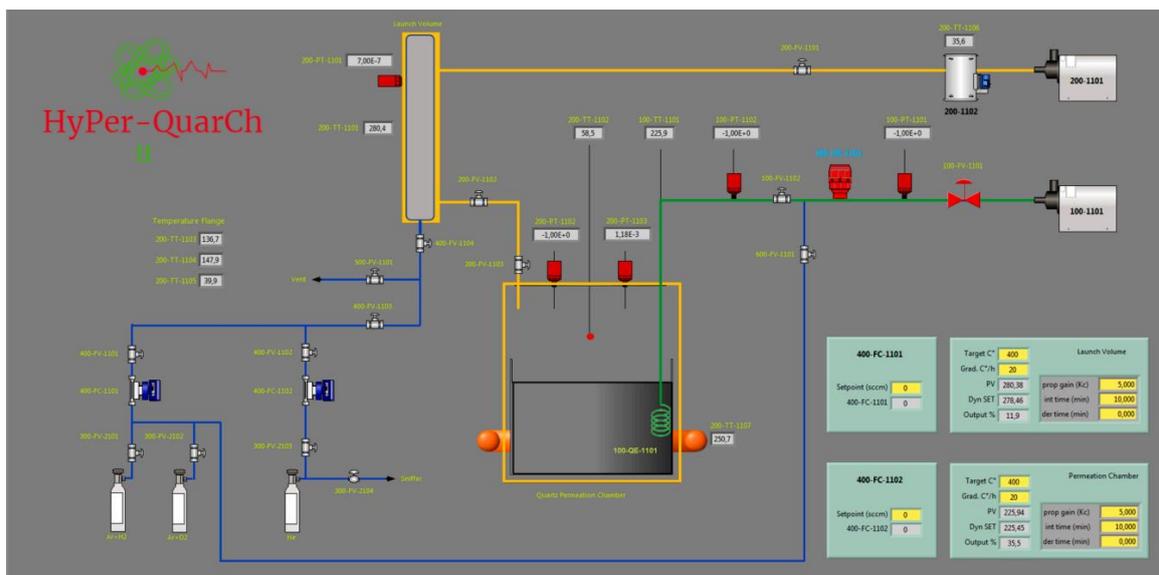


Figura 2.13 - Layout schermata di controllo HyPer-QuarCh II

### 3 Campagna di prove sperimentali 2023

A giugno e luglio 2023 presso il Centro Ricerche ENEA di Brasimone è stata eseguita una campagna sperimentale tramite l'apparato HyPer-QuarCh II descritto nel Capitolo 2 relativamente alla misura della costante di Sieverts. I test eseguiti si sono concentrati su prove in assorbimento e desorbimento di idrogeno in LiPb con prove aggiuntive che non prevedevano l'uso di lega metallica per valutare l'eventuale effetto di assorbimento di idrogeno all'interno delle pareti del macchinario.

In particolare, verranno illustrate prove con i parametri operativi elencati in Tabella 3.1.

<b>Tipo di prova</b>	<b><math>p_{\text{start}}</math> [Pa]</b>	<b><math>T_{\text{Pb-Li}}</math> [K]</b>	<b><math>T_{\text{H}_2}</math> [K]</b>
Assorbimento	102,1	703,15	434
Desorbimento	58,9	703,15	434
Background	98,5	703,15 (crogiolo)	434 <sup>1</sup>

Tabella 3.1 – Parametri operativi dei test eseguiti

#### 3.1 Test in assorbimento

Il test in assorbimento, come illustrato nel capitolo precedente, consiste nell'immissione nella camera di idrogeno caldo e nel monitorare il variare della pressione mentre l'idrogeno si solubilizza nella lega LiPb.

Una volta preriscaldate le camere contenenti il gas durante la prova, l'idrogeno viene immesso e, nel tempo, si ottiene l'effetto di assorbimento mostrato in Figura 3.1.

---

<sup>1</sup> La temperatura dell'idrogeno in questo test risente molto dell'assenza della lega metallica, che con la sua capacità termica tende a rendere più omogenee le temperature. Maggiori dettagli sono riportati nei paragrafi successivi.

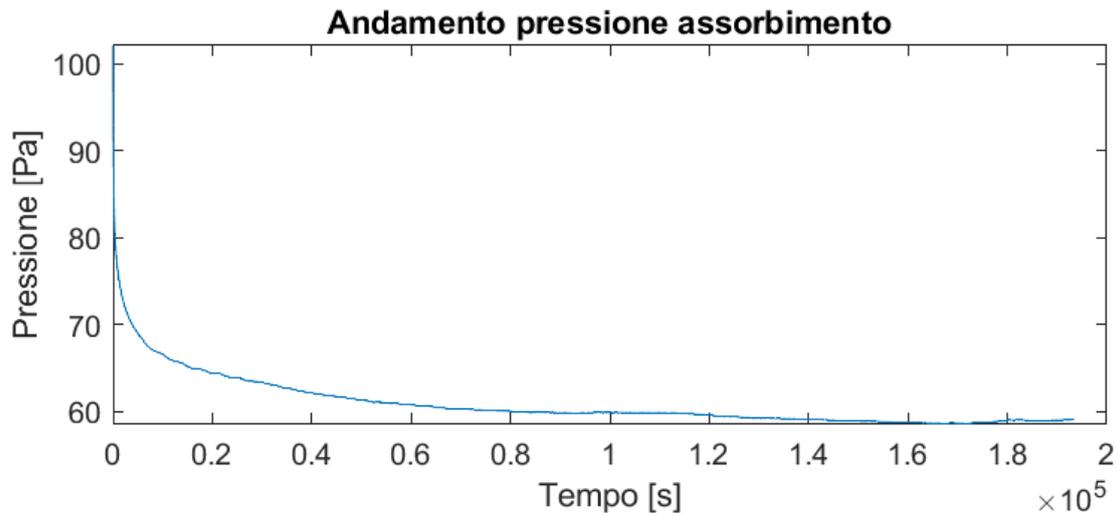


Figura 3.1 – Andamento della pressione in assorbimento all'interno della camera di prova in funzione del tempo

Come si può notare, la pressione subisce una variazione nell'ordine delle decine di punti percentuali e raggiunge una stabilità dopo numerose ore, in questa prova circa due giorni.

In particolare, a causa delle piccole oscillazioni che si ottengono una volta raggiunto l'asintoto, il valore di pressione costante raggiunta, è ottenuta mediando opportunamente le grandezze che si possono estrapolare dalle fasi finali del test.

In particolare, come si vedrà nel paragrafo relativo alle prove in background, la variazione della temperatura dell'ambiente in cui è posizionato il macchinario sperimentale fa oscillare leggermente la temperatura con un conseguente comportamento oscillatorio della pressione nel tempo. Questo effetto è attenuato dalla alta inerzia termica del sistema aggiunta dalla presenza della lega metallica.

La pressione finale misurata e mediata è  $P_{\text{end}}=58,91$  Pa e si usa nell'equazione 2.9 assieme al valore di pressione iniziale e alle altre condizioni operative in tabella 3.1 ottenendo un valore  $K_{s,\text{assorb.}}= 1,44\text{e-}06$  at. fr./ $\sqrt{\text{Pa}}$ .

Come è esposto successivamente, questo valore non è quello esatto della costante di Sieverts, poiché ci si aspetta che siano presenti delle piccole infiltrazioni parassite di idrogeno nelle pareti del macchinario nonostante il sistema sia composto di materiali caratterizzati da una bassa solubilità dell'idrogeno come tungsteno e quarzo.

### 3.2 Test in desorbimento

Come accennato nel paragrafo 2.3.3, il test in desorbimento viene realizzato rimuovendo velocemente la fase gassosa dalla camera, realizzando un vuoto spinto. In queste condizioni, la pressione parziale dell'idrogeno disciolto all'interno della lega fusa è pari alla pressione di asintoto della fase gassosa raggiunta alla fine del test di assorbimento. Quest'ultima, sarà proprio la pressione iniziale da utilizzare in (2.15) per ottenere il valore della costante di Sieverts ricavato mediante la tecnica di desorbimento. Nella figura sottostante, è mostrato l'andamento delle pressioni all'interno della camera in questo tipo di test.

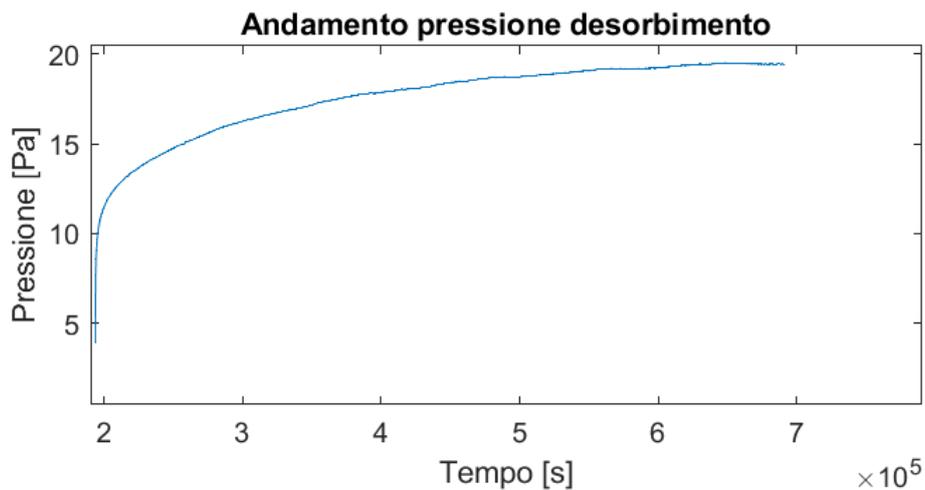


Figura 3.2 - Andamento della pressione in desorbimento all'interno della camera di prova in funzione del tempo

È evidente, rispetto al test in assorbimento, che la pressione ci mette più tempo a raggiungere un valore stabile nel tempo (circa  $5 \times 10^5$  secondi), più che raddoppiando il tempo per riuscire a raggiungere un equilibrio tra le pressioni. Questo comportamento è spiegabile sia per il fatto che il delta di pressione ottenuto durante la prova è molto minore rispetto a quello ottenuto in assorbimento, sia perché è energeticamente più

difficile estrarre l'idrogeno dalla lega fusa piuttosto che farlo solubilizzare, date le interazioni metallo-gas che si formano una volta che quest'ultimo entra in soluzione.

La pressione finale misurata è  $P_{\text{end}} = 19,45 \text{ Pa}$  con una costante di Sieverts calcolata  $K_{\text{s,desorb}} = 1,53 \times 10^{-6} \text{ at.fr./}\sqrt{\text{Pa}}$ , che conferma il minimo scostamento rispetto alla prova eseguita per assorbimento.

### 3.3 Test di background

Il test di background, infine, consiste nel ripetere il test in assorbimento all'interno del macchinario senza che in esso sia contenuta alcuna quantità di LiPb. Gli altri materiali a contatto con idrogeno ed isotopi, sono generalmente poco permeabili ad esso e non gli consentono di sciogliersi al loro interno, ma, per eseguire una corretta valutazione di quanto questo fenomeno influisca sui risultati della prova per questo particolare apparato, è necessario procedere verificando il comportamento dell'apparecchiatura nelle stesse condizioni di utilizzo degli esperimenti con la presenza di LiPb.

La procedura formale, quindi, è la stessa di quella utilizzata nei test in assorbimento, ma si differenzia da quest'ultima per significato sostanziale e risultati ottenuti.

L'andamento delle grandezze misurate si può valutare Figura 3.3, dove sono riportate la pressione e le temperature del gas misurate in due punti diversi della camera, adimensionalizzate rispetto al loro valore medio, in modo da poterne comparare, nella corretta scala, la natura variazionale.

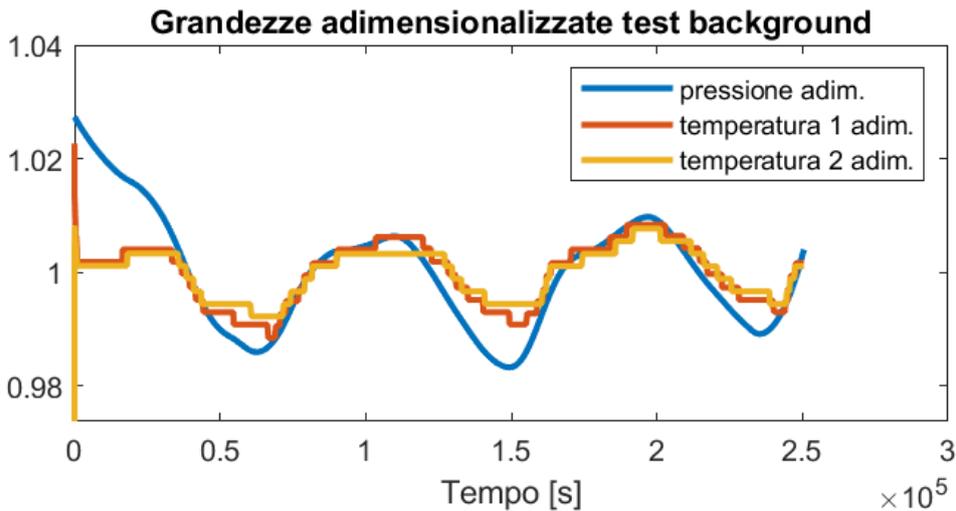


Figura 3.3 – Grandezze adimensionalizzate del test di background

Sono, in particolare, indicate due temperature, relative a termocoppie che leggono la temperatura del gas ad altezze diverse all'interno della camera. Rispetto al piano di giunzione tra le due campane che compongono la camera, la prima termocoppia è posta 6,5 cm più in basso (quindi più vicina al riscaldatore), mentre la seconda è posta 1 cm più in alto.

La prima cosa su cui concentrare l'attenzione è sicuramente la natura oscillatoria delle temperature. Come accennato, l'escursione termica nella struttura in cui si trova HyPer-QuarCh II, la hall sperimentale ESPRESSO, causa un aumento e una diminuzione delle temperature all'interno della campana. Queste oscillazioni di temperatura causano una proporzionale variazione di pressione della fase gassosa.

Per i gas perfetti (o approssimabili come tali), infatti, vale che:

$$pV = nRT$$

(3.1)

e una volta superato il transitorio subito dal gas all'atto di immissione della camera, la pressione e la temperatura del gas procedono proporzionalmente nelle variazioni, data la natura costante del volume della camera e del numero di moli nella fase gassosa.

L'assenza del LiPb intensifica sicuramente la magnitudine dell'oscillazione ottenuta, soprattutto perché, a causa di un assorbimento di idrogeno molto minore, il valore medio della pressione della fase gassosa è nettamente più elevato, vicino al valore iniziale, intensificando l'ampiezza relativa di oscillazione delle grandezze.

La non perfetta proporzionalità (e quindi sovrapponibilità) delle curve di pressione e temperatura, si può spiegare comparando queste al grafico del numero di moli in fase gassosa, ricavato dalla legge dei gas perfetti e riportato Figura 3.4.

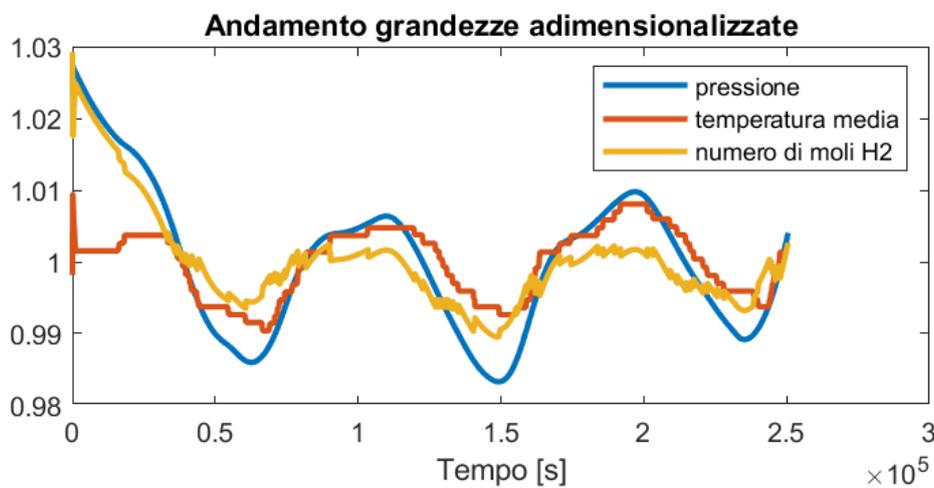


Figura 3.4 –Comparazione grandezze adimensionalizzate con numero di moli (adim.)

Una volta superato il transitorio (presumibilmente nelle prime ore di test), ci si aspetterebbe una costanza del numero di moli in fase gassosa. Questo non accade, perché la temperatura con la quale è stato calcolato il numero di moli non è quella reale del gas, ma una temperatura media ottenuta solo dalle temperature lette nella parte bassa della camera, che sono le più calde a causa della presenza della lampada ad infrarossi.

Ci si aspetterebbe, nel caso di grandezze normalizzate, che le curve di pressione e temperatura media coincidano, rendendo quindi nulla l'oscillazione del numero di moli. L'oscillazione del numero di moli è dovuta al fatto che l'ampiezza dell'oscillazione relativa delle pressioni è maggiore di quella di temperatura, quindi, il numero di moli

calcolato “compensa” erroneamente il deficit dell’ampiezza dell’oscillazione di temperatura.

Dall’analisi delle curve di temperatura, risulta evidente che più in alto ci si sposta all’interno della camera, maggiore è l’ampiezza di oscillazione delle temperature, a causa di una maggiore distanza dalla lampada infrarossa. Data l’assenza di termocoppie lungo tutta l’altezza della camera e la complessità dei fenomeni termici che si sviluppano all’interno di essa, non è stato possibile tracciare un profilo esatto della temperatura del gas.

Date queste ipotesi, supponendo di avere termocoppie lungo tutta l’altezza della camera da test, la temperatura media ottenuta sarebbe sicuramente più bassa ma con un’oscillazione più pronunciata, risultando più sovrapponibile alla curva della pressione e quindi con un effetto smorzante della variabilità del numero di moli calcolato.

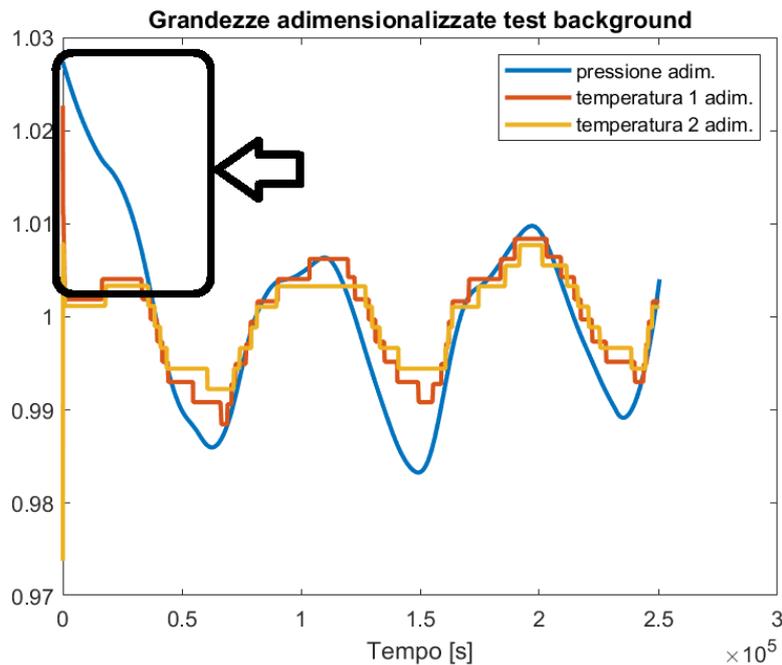


Figura 3.5 – Dettaglio grandezze normalizzate in test background

Nel dettaglio in Figura 3.5 è possibile notare che nella prima parte della prova in background non c’è una corrispondenza desiderata tra le curve di pressione e

temperature normalizzate. Questo prescinde dalla natura delle successive oscillazioni ed è dovuto a due fattori principali:

- Una parte dell'idrogeno immesso nella camera comincia a solubilizzarsi all'interno dei materiali strutturali
- La temperatura del gas immesso è maggiore rispetto a quella delle pareti interne della camera, e man mano che la fase gassosa diminuisce di temperatura la pressione fa lo stesso.

Quest'ultima motivazione, si ritrova anche nel fatto che negli istanti immediatamente successivi all'ammissione dell'idrogeno gassoso (a temperatura più elevata) nel volume di test, le termocoppie subiscono uno sbalzo di temperatura che si traduce con un picco nelle fasi iniziali di lettura. Successivamente la temperatura si stabilizza, la pressione diminuisce gradualmente fino al punto di esaurimento del transitorio, dove si incontrano le curve di pressione e temperatura normalizzate.

Non è possibile, in questo modo, quantificare in modo esatto quale porzione dell'abbassamento di pressione sia imputabile ad un certo fenomeno, se quello di solubilizzazione del gas idrogeno o esaurimento del transitorio termodinamico.

### 3.4 Correzione costante dei test in assorbimento

Come accennato in precedenza, le prove in background si propongono di creare una base dalla quale partire per valutare la solubilizzazione dell'idrogeno nel solo LiPb.

Le considerazioni che si faranno nel presente paragrafo sono da riferirsi solamente alle prove in assorbimento. La motivazione si può ritrovare nel fatto che le prove in desorbimento hanno come pressione di partenza proprio la pressione finale della fase gassosa nelle prove di assorbimento. Andando a correggere la pressione finale nelle prove di assorbimento, non si può prevedere quanto quest'ultima possa influire sulle condizioni iniziali (e quindi finali) delle prove in desorbimento, per cui ci si riferisce solo al primo caso.

La correzione da applicare, si riferisce infatti alla pressione finale raggiunta nelle prove in assorbimento. Questo valore, infatti, si suppone possa essere più basso di quello teorico: se si potessero eliminare totalmente le infiltrazioni parassitiche di idrogeno all'interno delle pareti del sistema, la quantità di gas presente alla fine del test sarebbe maggiore, risultando in una pressione di equilibrio più alta tra gas e fase liquida.

Poiché la parte oscillatoria delle grandezze misurate è dovuta soltanto a variazioni delle condizioni esterne al sistema, ci si concentra sulla prima parte del test in background, evidenziato nel dettaglio in Figura 3.5.

In quella sezione, come anticipato, il decremento di pressione è imputabile sia all'abbassamento di temperatura, subito dal gas nelle prime fasi a causa della differenza di temperatura con l'ambiente, oltre che all'assorbimento di una quota di idrogeno all'interno del sistema. Non potendo quantificare e partizionare correttamente i due contenuti, si è deciso di ipotizzare che tutto l'abbassamento di pressione sia dovuto ad un assorbimento parassitico dell'idrogeno nel sistema, potendo quindi considerare la condizione peggiore e fornire un range massimale nel quale si inserisce la costante di Sieverts effettiva.

Il salto di pressione considerato, quindi è quello che va dalla pressione iniziale ( $t=0$ s)  $p_{0,back}=98,5$  Pa al punto in cui la curva di pressione normalizzata incontra quella della temperatura media normalizzata ( $t=36000$  s)  $p_{system}=96,2$  Pa. In questo modo, risulterà un delta di pressione dovuto all'assorbimento di idrogeno nel sistema pari a

$$\Delta p = p_{0,back} - p_{system} = 2,30 \text{ Pa} \tag{3.2}$$

Questo salto di pressione è quindi da epurare a quello letto nelle prove di assorbimento sommandolo alla pressione finale, ottenendo

$$p_{end,corr} = p_{end,ass} + \Delta p = 61,22 \text{ Pa}$$

Il nuovo valore calcolato di pressione finale per la prova di assorbimento, si utilizza, assieme agli stessi parametri nell'equazione 2.15 e restituisce un valore corretto di  $K_{s,assorb,corr}=1,34e-06 \text{ at. fr.}/\sqrt{\text{Pa}}$ .

Lo scostamento percentuale ottenuto rispetto alla costante calcolata nel paragrafo 3.1 è del 7,15%. In questo range, quindi, è possibile collocare la costante realisticamente ottenibile dai test per assorbimento.

I risultati sono riassumibili in Figura 3.6, paragonandoli a quelli degli altri studi discussi nel primo capitolo.

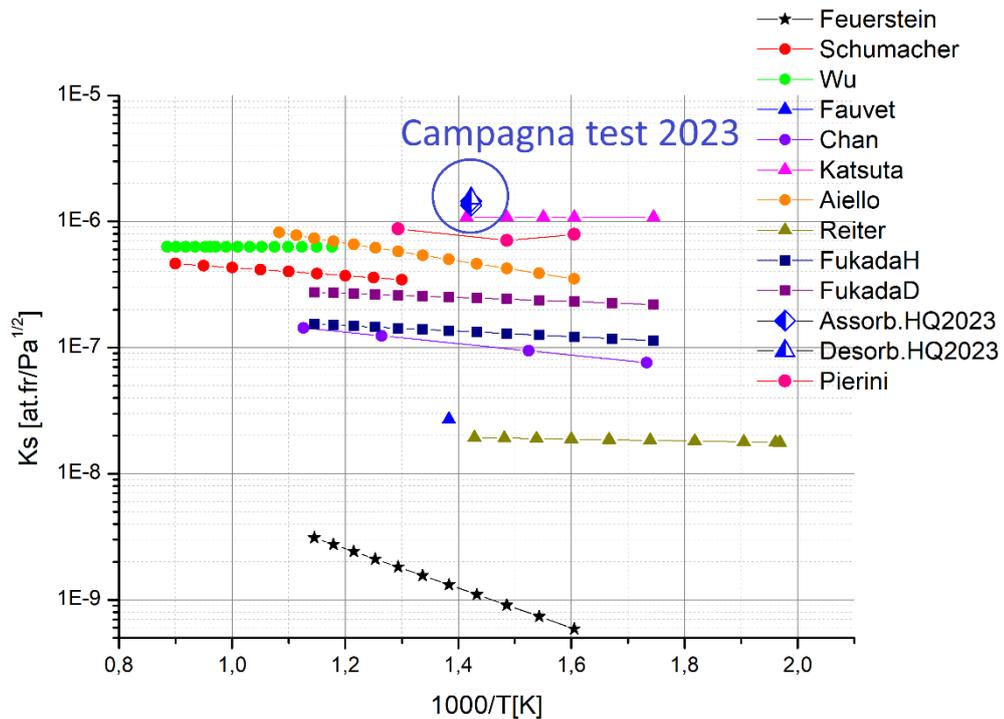


Figura 3.6 - Risultati per i test riportati e comparazione con valori di letteratura

Com'è evidente, i valori della costante di Sieverts calcolati sono (per questa temperatura) tra i più elevati in letteratura. È comunque da specificare che il valore riportato per entrambe le prove si riferisce ad una sola temperatura e la ricerca va ampliata per tutto il range di utilizzo della lega metallica per confutare o validare l'invariabilità della costante di Sieverts rispetto alla temperatura.

## Conclusioni e prospettive future

In conclusione, nel seguente elaborato si è analizzata in dettaglio la letteratura esistente sulla costante di Sieverts, ponendo l'attenzione sulle differenze operative che hanno caratterizzato le ricerche dei vari autori e su come i diversi modelli teorici utilizzati hanno prodotto definizioni analitiche qualitativamente e quantitativamente diverse.

Successivamente si è analizzato nello specifico il macchinario HyPer-QuarCh II del C.R. ENEA di Brasimone, utilizzato per i test di misurazione della costante di Sieverts, descrivendone le parti, le operazioni preliminari e il funzionamento in fase di test.

Alla fine, sono stati illustrati i test eseguiti nel periodo di giugno e luglio 2023, parte della più recente e completa campagna di test, in cui si sono effettuate prove per assorbimento, desorbimento e background per la valutazione della costante di Sieverts e delle infiltrazioni parassitiche di idrogeno nei materiali strutturali del macchinario utilizzato.

È possibile affermare che i risultati ottenuti, per la temperatura di 430 °C, sono molto in linea con quelli ottenuti precedentemente in letteratura e che aprono la strada a ulteriori investigazioni per un range di temperatura più ampio al fine di coprire tutte le temperature di funzionamento atteso del Breeding Blanket a LiPb.

Sicuramente, la purezza della lega eutettica utilizzata, le oscillazioni di temperatura durante la fase di test in background, la velocità di evacuazione dei gas in preparazione dei test di desorbimento e la formazione di ossidi superficiali sono tutti elementi che, oltre alla catena di errori naturalmente introdotte dalla sensoristica, incrementano il grado di incertezza sia delle misurazioni fatte che per i risultati finali di costante di Sieverts. Anche il posizionamento di diverse termocoppie lungo tutta l'altezza della camera da test aiuterebbe a tracciare un profilo di temperatura relativo al gas all'interno della camera più esatto, grazie al quale sarebbe possibile fare una più attenta e puntuale valutazione dell'effettivo assorbimento dell'idrogeno nei materiali strutturali dell'apparecchio sperimentale.

Ci si aspetta, in futuro, che possano essere quindi variate le temperature del LiPb e la pressione dell'idrogeno iniettato in fase di assorbimento, in modo da poter ottenere uno spettro completo del comportamento dell'idrogeno disciolto in lega.

Inoltre, un migliore isolamento della camera da test, assieme ad un eventuale agitatore esterno della lega metallica possono andare a diminuire gli effetti di variazione termica esterna e velocizzare la durata dei test in assorbimento e desorbimento.



## Indice delle figure

Figura 1.1 – Grafici della costante di Sieverts di tutte le correlazioni analitiche in letteratura.....	14
Figura 1.2 – Dettaglio eutettico del diagramma di stato PbLi in % Li [11].....	23
Figura 1.3 Diagrammi della solubilità (inverso) raggruppati per concentrazione di piombo [5].....	24
Figura 2.1 – Process Flow Diagram di HyPer-QuarCh II.....	30
Figura 2.2 - Cilindro di riempimento.....	32
Figura 2.3 – Componenti sezione di test e gruppo di pompaggio.....	34
Figura 2.4 – CAD della linea del sensore a permeazione.....	39
Figura 2.5 – Configurazione finale di assemblaggio di HyPer-QuarCh II.....	40
Figura 2.6 – HyPer-QuarCh II in configurazione di utilizzo.....	42
Figura 2.7 – Dettaglio posizionamento filo di indio tra le due metà della campana.....	44
Figura 2.8 – Schema sequenza di serraggio delle viti per le corone di bloccaggio.....	45
Figura 2.9 – Dettaglio serraggio campana.....	46
Figura 2.10 - Grafico qualitativo della variazione della pressione nel tempo in modalità assorbimento nelle prove del 2021 [16].....	49
Figura 2.11- A sinistra grafico di innalzamento delle pressioni nel volume di test, a destra time delay tra la fine dei test in assorbimento e l’inizio di quelli in desorbimento. Test 1-2 [16].....	52
Figura 2.12 - A sinistra grafico di innalzamento della pressione nel volume di test, a destra time delay tra la fine del test in assorbimento e l’inizio di quello in desorbimento. Test 3 [16].....	53
Figura 2.13 - Layout schermata di controllo HyPer-QuarCh II.....	56
Figura 3.1 – Andamento della pressione in assorbimento all’interno della camera di prova in funzione del tempo.....	58
Figura 3.2 - Andamento della pressione in desorbimento all’interno della camera di prova in funzione del tempo.....	59
Figura 3.3 – Grandezze adimensionalizzate del test di background.....	61
Figura 3.4 –Comparazione grandezze adimensionalizzate con numero di moli (adim.)	62
Figura 3.5 – Dettaglio grandezze normalizzate in test background.....	63
Figura 3.6 - Risultati per i test riportati e comparazione con valori di letteratura.....	66

## Indice delle tabelle

Tabella 1.1 – Unità di misura della costante di Sieverts usate nelle ricerche più datate .	11
Tabella 1.2– Unità di misura della costante di Sieverts usate nelle ricerche più recenti	12
Tabella 1.3 – Relazioni di letteratura sulla costante di Sieverts rielaborati e riportati da Mas de les Valls [4] .....	15
Tabella 1.4 – coefficienti per il fitting dei dati sperimentali proposto da Chan e Veleckis.....	18
Tabella 1.5 – Costanti di Sieverts calcolate dal modello di Chan e Veleckis .....	19
Tabella 1.6 – Temperature, pressioni e costanti presentate da Katsuta .....	20
Tabella 2.1 - Componenti e strumentazione sezione di test .....	36
Tabella 2.2 – Dimensioni e volumi camera di permeazione e volume di riempimento .	36
Tabella 2.3 – Elenco dei componenti della linea del sensore a permeazione .....	38
Tabella 2.4 - Valori di riferimento per l'utilizzo di HyPer-QuarCh II .....	41
Tabella 2.5 - Pressioni e temperatura delle prove eseguite nella campagna del 2021 [16].....	50
Tabella 2.6 – Esempio di condizioni operative d'utilizzo .....	54
Tabella 3.1 – Parametri operativi dei test eseguiti.....	57

## Bibliografia

- [1] C. Wu, «The solubility of deuterium in lithium-lead alloys,» *Journal of Nuclear Materials* , n. 114, pp. 30-33, 1983.
- [2] A. Aiello, A. Ciampichetti e G. Benamati, «Determination of hydrogen solubility in lead lithium using SOLE device,» *Fusion Engineering and Design*, n. 81, p. 639–644, 2006.
- [3] S. V. Stankus, R. A. Khairulin, V. G. Martynets e P. P. Bezverkhii, «Studies of the thermophysical properties of substances and materials at the Novosibirsk Scientific Center of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, 2002–2012,» *High Temperature volume* , vol. 51, p. 695–711, 2013.
- [4] E. Mas de les Valls, L. A. Sedano, L. Batet, I. Rikapito, A. Aiello, O. Gastaldi e F. Gabriel, «Lead-lithium eutectic material database for nuclear fusion technology,» *Journal of Nuclear Materials*, n. 376, pp. 353-357, 2008.
- [5] Y. C. CHAN e E. VELECKIS, «A THERMODYNAMIC INVESTIGATION OF DILUTE SOLUTIONS OF HYDROGEN IN LIQUID Li-Pb ALLOYS,» *Journal of Nuclear Materials 122 & 123 (1984) 935.940*, n. 122 - 123, pp. 935-940, 1984.
- [6] R. Schumacher e A. Weiss, «Hydrogen Solubility in the Liquid Alloys Lithium-Indium, Lithium-Lead, and Lithium-Tin,» *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, n. 94, pp. 684-691 , 1990.
- [7] F. Reiter, «Solubility and diffusivity of hydrogen isotopes in liquid Pb-17Li,» *Fusion Engineering and Design*, n. 14, pp. 207-211, 1991.
- [8] H. Feuerstein, H. GrZbner, S. Horn e J. Oschinski, «Transport of deuterium and rare gases by flowing molten Pb-17Li,» *Journal of Nuclear Materials* , n. 179-181, pp. 882-885, 1991.
- [9] Y. Edao, H. Noguchi e S. Fukada, «Experiments of hydrogen isotope permeation, diffusion and dissolution in Li-Pb,» *Journal of Nuclear Materials* , n. 417, pp. 723-726, 2011.
- [10] H. KATSUTA, H. IWAMOTO e H. OHNO, «HYDROGEN SOLUBILITY IN LIQUID Li17Pb83,» *Journal of Nuclear Materials* , n. 134, pp. 167-170 , 1985.

- [11] P. Hubberstey, T. Sample e M. Barker, «Is Pb-17Li really the eutectic alloy? A re-determination of the lead-rich section of the Pb-Li phase diagram ( $0.0 < x_{\text{Li}}(\text{at}\%) < 22.1$ ),», *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 191-194, p. 283–287, 1992.
- [12] P. Favuzza, «State of the art and definition of PbLi alloy requirements,» *Deliverable EUROfusion*, n. BB-TBM - T.02.01-T001-D002, 2021.
- [13] M. Utili, «Development of anti-permeation and corrosion barrier coatings for the WCLL breeding blanket of the European DEMO,» *Fusion Engineering and Design*, n. 170, 2021.
- [14] L. Candido, C. Alberghi, A. Antonelli, S. Bassini, M. Piccioni, S. Storai, R. Testoni, M. Utili e M. Zucchetti, «HyPer-QuarCh II: A laboratory-scale device for hydrogen isotopes permeation experiments,» *Fusion Engineering and Design*, vol. 172, 2021.
- [15] L. Candido, «Development of advanced hydrogen permeation sensors to measure Q2 concentration in lead-lithium eutectic alloy,» *Fusion Engineering and Design*, vol. 124, pp. 735-739, 2017.
- [16] B. Ferrario, *Introduzione alla tecnologia del vuoto*, II edizione, Bologna: Patron Editore, 1999.
- [17] L. Candido e C. Alberghi, «TBM – Test execution on HyPer-QuarCh and data elaboration,» *Deliverable EUROfusion*, n. BB-6.3.7-T005-D002, 2021.
- [18] G. Pierini, «Solubility of Hydrogen in the Molten Li<sub>17</sub>Pb<sub>83</sub> Alloy,» *J. Chem. Eng.*, n. 29, pp. 250-253, 1984.
- [19] P. FAUVET e J. SANNIER, «HYDROGEN BEHAVIOUR IN LIQUID  $17\text{Li}_{83}\text{Pb}$  ALLOY,» *Journal of Nuclear Materials*, n. 155-157, pp. 516-519, 1988.
- [20] S. Fukada, T. Terai, S. Konishi, K. Katayama, T. Chikada, Y. Edao, T. Muroga, M. Shimada, B. Merrill e D. K. Sze, «Clarification on Tritium Behavior in Pb-Li Blanket System,» *Materials Transactions*, vol. 54, n. 4, pp. 425-429, 2013.
- [21] A. Pozio, M. Carewaska, A. Santucci e S. Tosti, «Behaviour of hydrogenated lead-lithium alloy,» *International Journal of Hydrogen Energy*, n. 42, pp. 1053-1062, 2017.



## ALLEGATO A – Codice Matlab per elaborazione dati

```
%% dati e calcolo numero moli
clc
T_pbli=703.15; %temperatura piombo-litio in K
T_gas=434; %temperatura idrogeno in K
m_pbli=2.20; %massa piombo-litio in kg
rho_pbli=10.52*(1-(113e-6)*T_pbli); %densità pbli in g/cm^3;
rho_pbli=rho_pbli*1000; %densità pbli in kg/m^3;
R=8.314; %costante dei gas in mol/kg K
V_gas=5.797e-3; %volume idrogeno in m^3
V_pbli=m_pbli/rho_pbli; %volume pbli in m^3
pm_li=6.941; %peso molecolare in g/mol
pm_pb=207.2; %peso molecolare in g/mol
pm=(pm_pb*(100-15.7)+pm_li*(15.7))/100; %peso molecolare in g/mol
pm=pm/1000; %peso molecolare in kg/mol;
n_pbli=m_pbli/pm;

%% assorbimento
clc
assorbimento=test(1:19358,:);
p_ass=assorbimento(:,2);
p_ass=p_ass*100;%hPa->Pa
t_ass=assorbimento(:,1);
figure(1)
subplot(2,1,1);
plot(t_ass,p_ass);
title('Andamento pressione assorbimento')
xlabel('Tempo [s]')
ylabel('Pressione [Pa]')
p0_ass=p_ass(1);
a=(t_ass>131000); %vettore degli indici relativi all'asintoto
pend_ass=sum(p_ass.*a)/sum(a);
%Ks_ass=(2*V_gas*(p0_ass-
pend_ass))/(R*T_gas*V_pbli*sqrt(pend_ass));%clcolo Ks con
concentrazione su m^3
Ks_ass=(2*V_gas*(p0_ass-pend_ass))/(R*T_gas*n_pbli*sqrt(pend_ass));
%calcolo Ks in at. fr.

%% desorbimento
desorbimento=test(19366:end,:);
p_des=desorbimento(:,2);
p_des=p_des*100;%hPa->Pa
```

```

t_des=desorbimento(:,1);
b=(t_des>635000);
p0_des=pend_ass;
pend_des=sum(p_des.*b)/sum(b);
subplot(2,1,2);
plot(t_des,p_des);
title('Andamento pressione desorbimento')
xlabel('Tempo [s]')
ylabel('Pressione [Pa]')
%Ks_des=(2*V_gas*pend_des)/(R*T_gas*V_pbli*(sqrt(p0_des)-
sqrt(pend_des))); %Ks m^3
Ks_des=(2*V_gas*pend_des)/(R*T_gas*n_pbli*(sqrt(p0_des)-
sqrt(pend_des))); %Ks at. fr.

%% background
t_background=Background(:,1);
pb=Background(:,2);
pb=pb*100;
tc1=Background(:,3)+273; %temperatura bassa (termocoppia in alto?)
tc2=Background(:,4)+273;
delta=tc2-tc1;
pb=smoothdata(pb,"loess");
figure(2)
subplot(2,1,1);
plot(t_background,pb)
title('Andamento pressione background')
xlabel('Tempo [s]')
ylabel('Pressione [Pa]')
subplot(2,1,2);
tc1a=tc1/mean(tc1); %temperatura adimensionalizzata
tc2a=tc2/mean(tc2); %temperatura adimensionalizzata
pba=pb/mean(pb); %pressione adimensionalizzata
plot(t_background,pba,t_background,tc1a,t_background,tc2a,LineWidth=2);
title('Grandezze adimensionalizzate test background')
xlabel('Tempo [s]')
legend('pressione adim.','temperatura 1 adim.','temperatura 2 adim.')

%% numero moli
osc=t_background(3701:end);
p_osc=pb(3701:end);
tcb=(tc1+tc2)/2;
tcb=((tc1.*tc2)./(tc1+tc2))*2;

```

```

%tcbmedia=tcbmedia/mean(tcbmedia);
tcba=tcb/mean(tcb); %temperatura media adimensionale
tcb_osc=tcb(3701:end);
n_osc=p_osc*V_gas./(R*tcb_osc);
n_osc=smoothdata(n_osc);
% subplot(3,1,3);
% plot(osc,n_osc)
n=(pb*V_gas)./(R*tcb);
n_adim=n/mean(n);
%plot(t_background,n_adim);
figure (3)
plot(t_background,pba,t_background,tcba,t_background,n_adim,LineWidth
=2);
legend('pressione','temperatura media','numero di moli H2')
title('Andamento grandezze adimensionalizzate')
xlabel('Tempo [s]')

```

```

%% assorbimento Ks corretta
% a questo punto calcolo la Ks correggendo la pressione finale
% la correzione è apportata sommando un certo delta di pressione
% tale delta, si calcola dalla prova in background sottraendo dalla
% pressione iniziale quella che si ottiene quando la curva della pressione
% adimensionalizzata incontra quella delle temperatura delle termocoppie e
% comincia a seguirne l'andamento.

```

```

p_equilibrio=pb(3636);
delta_pe=pb(1)-p_equilibrio;
pend_ass_corretta=pend_ass+delta_pe;
Ks_ass_corretta=(2*V_gas*(p0_ass-pend_ass_corretta))...
/(R*T_gas*n_pbli*sqrt(pend_ass_corretta));
diminuzione_percentuale=...
(Ks_ass-Ks_ass_corretta)*100/Ks_ass;

```

```

%% termocoppie pareti
tc_flangia=Background(:,5);
tc_superiore=Background(:,6);
tc_flangia_a=tc_flangia/mean(tc_flangia);
tc_superiore_a=tc_superiore/mean(tc_superiore);
figure(4)
plot(t_background,pba,t_background,tcba,t_background,n_adim,...
t_background,tc_superiore_a,t_background,tc_flangia_a,LineWidth=2);

```

```

legend('pressione','temperatura media','numero di moli H2','tc superiore','tc
flangia')

```

